

## Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich 1863.

### I. Untersuchung der Seide.

Von

**Dr. E. Cramer**

aus Hamburg.

Die älteste Untersuchung, welche wir über die Seide besitzen, ist von Roard\*); sie wurde schon im Jahre 1807 ausgeführt, also zu einer Zeit, wo die organische Chemie noch in ihrer ersten Entwicklung begriffen war, und jene Arbeit hatte auch hauptsächlich nur den Zweck, eine passende Entschälungsart der Seide aufzufinden.

Nach Roard enthält die Rohseide 75—76 Proc. Faserstoff, 23—24 Proc. eines durch siedendes Wasser ausziehbaren klebenden Körpers, den er als Gummi bezeichnete, und  $\frac{1}{2}$  Proc. Wachs. Ausserdem fand er in der gelben Seide noch  $\frac{1}{60}$  Proc. Farbstoff.

Eine ausführlichere Untersuchung der Seide verdanken wir Mulder\*\*). Er untersuchte gelbe neapolitanische und weisse levantische Amasinseide. Beide Sorten zeigten nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung.

Die Seide wurde zunächst tagelang mit Wasser gekocht, bis das Filtrat durch Gerbstofflösung nicht mehr getrübt wurde, dann folgte eine Behandlung mit

\*) Annalen der Chemie LXV. 44.

\*\*) Poggendorffs Annalen XXXVII. 594. und XL. 253.

absolutem Weingeist und Aether, und schliesslich eine Extraction mit warmer conc. Essigsäure. Der Stoff, welcher von den genannten Lösungsmitteln nicht angegriffen wurde und mit rein weisser Farbe zurückblieb, wurde Fibroin oder Seidenfaserstoff genannt.

Die Quantitäten der ausgezogenen Stoffe ergeben sich aus folgender procent. Zusammenstellung:

	Gelbe Seide.	Weisse Seide.
Seidenfaserstoff	53,35	54,05
In Wasser lösliche Stoffe	28,86	28,10
In Weingeist „ „	1,48	1,30
In Aether „ „	0,01	0,05
In Essigsäure „ „	16,30	16,50
	100,00	100,00

Die in Weingeist und Aether löslichen Substanzen führt Mulder als Wachsstoff (Cerin), Fettstoff und Harz auf. Bei der gelben Seide enthielten diese Auszüge auch den Farbstoff.

Der in Essigsäure lösliche Bestandtheil der Seide wird von Mulder Eiweissstoff genannt; doch soll die Menge desselben bedeutend grösser sein, als aus den obigen Zahlen hervorgeht. Wird nämlich der wässrige Auszug der Seide verdampft, so erhält man einen Rückstand, der in heissem Wasser nur noch theilweise löslich ist. Den unlöslichen Stoff betrachtet Mulder ebenfalls als Eiweissstoff, gemengt mit einigen durch Weingeist ausziehbaren Substanzen, während er den andern Theil, welcher seine Löslichkeit in Wasser nicht verloren hatte, wegen seiner klebenden Beschaffenheit Seidengallerte genannt hat.

Nach Mulder hat die rohe Seide folgende Zusammensetzung:

	Gelbe Seide.	Weisse Seide.
Seidenfaserstoff	53,37	54,04
Gallerte	20,66	19,08
Eiweissstoff	24,43	25,47
Wachsstoff	1,39	1,11
Farbstoff	0,05	—
Fettstoff und Harz	0,10	0,30
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ausser den genannten Stoffen fand Mulder noch eine flüchtige, eigenthümlich fettähnlich riechende Säure, die er Seidensäure nannte, welche aber nicht in quantitativ nachweisbaren Menge vorhanden war. Wahrscheinlich wird diese Säure Valeriansäure oder Buttersäure sein, die in manchen Raupen vorzukommen scheint\*).

Der Seidenfaserstoff enthielt 0,3 Proc., die Gallerte 5,2 Proc. und der Eiweissstoff 11 Proc. Aschenbestandtheile.

Mulder ist der Ansicht, dass die Bestandtheile der Seide durch anhaltendes Kochen mit Wasser, Essigsäure etc. keine Veränderung erlitten, dass also die oben aufgeführten Körper wirklich als nähere Bestandtheile der Seide zu betrachten seyen. Erwägt man indessen, dass der mit kochendem Wasser bereitete Auszug der rohen Seide beim Verdampfen einen Rückstand hinterliess, welcher von demselben Lösungsmittel nur theilweise wieder aufgenommen

\*) Reizt man die schön grün und schwarz gestreifte Raupe des Schwalbenschwanzes (*Papilio Machaon*), so sondert sie, nach Städeler's Beobachtung, aus dem rothen vorstreckbaren Organ am Kopfe eine ziemlich reichliche Menge einer stark sauren Flüssigkeit ab, welche den widerwärtigen Geruch der concentr. Valeriansäure besitzt.

wurde, so erscheint die Annahme Mulder's nicht vollkommen gerechtfertigt.

Um zu erfahren, ob wirklich Eiweiss als Bestandtheil der Seide anzunehmen sey, habe ich einen Versuch mit frischen Cocons angestellt, da durch den Tödtungsprocess der Puppen der Eiweissstoff nothwendig gerinnen muss und daher das Albumin in der rohen Seide nicht mehr durch seine charakteristischen Eigenschaften nachgewiesen werden kann. Das nicht geronnene Albumin ist bekanntlich dadurch charakterisirt, dass es in Wasser löslich ist, dass es weder freiwillig noch auf Zusatz von Essigsäure gerinnt, dass es aber durch Erhitzen der Lösung in den coagulirten Zustand übergeht.

Ich zerschnitt eine Anzahl Cocons, entfernte die noch lebenden Puppen und extrahirte mit Wasser bei einer Temperatur von  $40 - 50^{\circ}$  C. Die erhaltene Flüssigkeit wurde von den Cocons abgegossen und bei derselben Temperatur vorsichtig concentrirt.

Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt Seidenleim (Gallerte) in geringer, aber nachweisbarer Menge aufgelöst, aber sie coagulirte nicht beim Kochen, weder für sich, noch auf Zusatz von etwas Essigsäure. Ebenso wenig erzeugte Ferrocyankalium in der mit Essigsäure versetzten Lösung einen Niederschlag. Die Abwesenheit von Albumin scheint mir dadurch erwiesen zu sein.

Bekanntlich hat schon Städeler\*) darauf aufmerksam gemacht, dass der von Mulder als Eiweiss bezeichnete Stoff wahrscheinlich als Schleimstoff in Verbindung mit wenig Alkali anzusehen sei, und dass

---

\*) Annalen der Chemie und Pharm. CXI. 12.

durch diese Beimengung das Fibroin der Seide seine Elasticität und Zähigkeit erhalte. Diese Ansicht gründete sich darauf, dass Fibroin und Schleim nahe verwandte Körper sind, indem sie bei der Zersetzung mit Säuren dieselben Producte liefern und darunter grosse Mengen von Tyrosin, ebenso wie das nahe verwandte Horngewebe, während aus den Proteinstoffen, also aus Albumin, Casein u. s. w. nur kleine Mengen Tyrosin erhalten wurden. Ebenfalls zeigen die Schleimlösungen die merkwürdige Eigenschaft, gewöhnlich in fadenförmigen Massen zu gerinnen; wenn man ihnen das Alkali, wodurch der Schleim gelöst ist, durch eine verdünnte Säure entzieht, und dieselbe Eigenschaft ist von Mulder von der alkalischen Lösung des Fibroins angegeben worden.

Bei der vorliegenden Untersuchung war es hauptsächlich meine Absicht, die von Mulder als nähere Bestandtheile der Seide bezeichneten Körper gründlicher zu studiren, als es bis jetzt geschehen ist, und ich bin dabei zu einigen Resultaten gelangt, die wohl von allgemeinem Interesse sein dürften.

Ich werde nach einander besprechen das Fibroin, den Seidenleim und die fettähnlichen Stoffe nebst dem Farbstoff der gelben Seide. Den durch Essigsäure ausziehbaren Körper der Seide, den Mulder als Albumin betrachtet, werde ich beim Fibroin anführen.

#### 1) **Fibroin.**

Mulder's Darstellung des Fibroins oder Seidenfaserstoff wurde schon oben angeführt. Am raschesten erhält man nach ihm den Körper rein, indem man rohe Seide mit concentrirter Essigsäure auskocht und den Rückstand so lange mit Wasser auswäscht, bis

er keine saure Reaction mehr zeigt. Auf diese Weise hat Mulder ungefähr 53–54 Proc. Fibroin erhalten.

Wird zur Extraction der Seide eine mässig verdünnte Essigsäure angewandt, so gelangt man nach meiner Beobachtung nicht zu dem gleichen Resultat, denn nach 14 Tage langem Kochen von gelber Rohseide mit Essigsäure, welche 32 Proc. Essigsäurehydrat enthielt, betrug der Rückstand noch über 62 Proc. und es hing ihm hartnäckig ein gelber Farbstoff an, der auch durch Behandlung mit Weingeist nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die Eigenschaften des Fibroins sind nach Mulder folgende: Es besitzt das Ansehen der Seide, ist jedoch viel zarter und biegsamer, aber auch von geringerer Cohärenz, so dass es leicht zerreisslich ist. Es ist specifisch schwerer als Wasser und giebt beim Verbrennen einen Horngeruch. In Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure ist es, wie seine Darstellungsweise schon ergibt, unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Fibroin zu einer hellbraunen dicklichen Flüssigkeit auf, welche erhitzt schön roth, dann braun und schliesslich unter Entwicklung von schwefeliger Säure schwarz wird. Wasser fällt es aus dieser schwefelsauren Auflösung nicht, während beim Neutralisiren mit Kali ein weisser flockiger Niederschlag entsteht. In concentrirter Salzsäure ist das Fibroin leicht löslich und die Auflösung färbt sich beim Erhitzen braun. Bei einem von mir angestellten Versuch erhielt ich durch Erwärmen des Fibroins mit conc. Salzsäure eine schöne violette Lösung.

Salpetersäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur unter Zurücklassung kleiner Flocken und verwandelt es beim Erhitzen in Oxalsäure.

In schwacher Kalilauge bleibt das Fibroin unverändert; in stärkerer Lauge und beim Kochen mit verdünnter ist es jedoch löslich und scheidet sich durch Hinzufügen von Wasser sowie beim Neutralisiren mit Säure in Flocken wieder ab. Als besonders merkwürdig hebt Mulder hervor, dass das Fibroin nach seiner Auflösung in concentrirten Säuren und Alkalien dennoch das Vermögen behält, in den Niederschlägen wieder in Faserform zu erscheinen. Dies habe ich trotz mehrerer Versuche nicht bestätigt gefunden, sondern das Fibroin fiel stets in voluminösen Flocken aus der Lösung.

Als ein Zeichen seiner Reinheit, wenigstens in Beziehung auf Eiweissstoff, giebt Mulder an, dass eine Abkochung desselben mit concentrirter Essigsäure auf Zusatz von Ferrocyankalium nicht mehr grün gefärbt wird.

Berechnet man nach Mulder's Analysen bei Zugrundelegung der neuern Atomgewichte die Zusammensetzung des Fibroins, so ergeben sich folgende Procent Mengen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
Kohlenstoff	47,18	47,31	48,48	48,48	47,83
Wasserstoff	6,59	6,49	—	—	6,54
Stickstoff	—	—	17,67	17,01	17,36
Sauerstoff	—	—	—	—	28,27
					100,00

Das analysirte Fibroin enthielt 0,3 Proc. Aschenbestandtheile.

Hinsichtlich der Analysen ist zu bemerken, dass I. und II. ohne Sauerstoff ausgeführt worden sind und dass, wegen der unvollständigen Mischung, etwas Kohlenstoff

unverbrannt geblieben ist. Bei den Analysen III. u. IV. brachte Mulder in den hinteren Theil des Verbrennungsrohres etwas chlorsaures Kali, um damit schliesslich einen Sauerstoffstrom zu erzeugen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs bediente sich Mulder eines Apparats, welchen er vor dem Experimente mit Stickstoff füllte.

Eine sehr einfache Darstellungsweise des Fibroins ist von Städeler\*) angegeben worden. Nach ihm wird weisse oder gelbe Seide mit kalter 5procent. Natronlauge übergossen, die Flüssigkeit nach etwa 18 Stunden abgepresst, dann ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure, die auf einen Theil rauchender Säure 20 Thle. Wasser enthält, behandelt. Nachdem die Säure vollständig durch Waschen entfernt und das zurückbleibende Fibroin getrocknet ist, zeigt dasselbe unter dem Mikroskop noch die Form der entschälten Seide; die Fäden haben aber ihre Zähigkeit verloren und lassen sich leicht zu einem zarten voluminösen Pulver zerreiben. Die Ausbeute betrug zwischen 42—50 Proc. Bei diesem Reinigungsverfahren wird also etwas Fibroin von dem Alkali gelöst, was aber nicht in Anschlag zu bringen ist, wenn es sich um eine rasche Darstellung dieses Stoffes handelt.

Städeler benutzte das nach seiner Methode dargestellte Fibroin nur um die Zersetzungsproducte zu studiren. Die Analyse wurde mir übertragen.

0,139 Grm. bei 125—130° C. getrocknetes Fibroin hinterliessen bei der Verbrennung 0,0005 Grm., also 0,36 Proc. Asche.

---

\*) Annalen der Chemie und Pharm. CXI. 12.



Bei den folgenden Angaben wurde die Asche in Abzug gebracht; die Substanz war bei 125–130° C. getrocknet.

I. 0,1915 Grm. gaben bei der Verbrennung mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,3412 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

II. 0,1814 Grm. gaben 0,3227 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt.

I. 0,183 Grm. gaben 31 C. C. feuchtes Gas bei 704<sup>mm</sup> Druck und 12° C.

II. 0,233 Grm. gaben 39,5 C. C. feuchtes Gas bei 723<sup>mm</sup> Druck und 9° C.

III. 0,3554 Grm. gaben 58 C. C. feuchtes Gas bei 718<sup>mm</sup> Druck und 7° C.

Die obigen Angaben führen zu folgender proc. Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	48,58	48,62	—	48,60
Wasserstoff	6,43	6,38	—	6,40
Stickstoff	18,69	19,33	18,66	18,89
Sauerstoff	26,30	25,67	—	26,11
	100,00	100,00		100,00

Es ist noch zu bemerken, dass bei dem analysirten Fibroin durch Schmelzen mit Soda auf Kohle in der Reductionsflamme und nachherigem Zusatz von Nitroprussidnatrium zu der wässerigen Lösung eine deutliche violette Färbung eintrat, und somit eine Spur Schwefel nachzuweisen war; durch Glühen der Substanz mit einer Mischung von Kalk und Salpeter, Auflösen der geglühten Masse in verdünnter Salzsäure

und Versetzen des Filtrats mit Chlorbarium entstand aber keine Trübung.

Ich habe noch einen dritten Weg zur Darstellung von reinem Fibroin eingeschlagen.

31,38 Gm. gelbe Seide (bei  $120^{\circ}$  C. getrocknet) wurden im Papin'schen Digestor sechsmal nach einander jedesmal 2 bis 3 Stunden lang bei dem Druck von 3 Atmosphären ( $133^{\circ}$  C.) mit Wasser extrahirt. Die Auszüge werden später beim Seidenleim besprochen werden. Der Rückstand hatte eine blassgelbe Farbe, zeigte einen prächtigen Glanz und knirschte beim Zusammendrücken. Der Farbstoff konnte durch Digestion mit starkem Weingeist entzogen werden und nach dieser Behandlung wurde durch Aether nur noch eine Spur einer fettähnlichen Materie aufgenommen.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Fibroin wurde noch einige Male der Einwirkung des Wassers unter erhöhtem Druck (3–4 Atmosphären) ausgesetzt, ohne dass eine erhebliche Menge ausgezogen wurde. Bei jeder Auskochung betrug der Verdampfungsrückstand etwa 0,4 Grm. Wurde das Fibroin dagegen längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so konnte auf gleiche Weise ungefähr doppelt so viel in Wasser lösliche Substanz erhalten werden. Ein Versuch in kleinem Maasstabe zeigte ferner, dass das Fibroin auch bei dem Druck von 8 Atmosphären ( $170^{\circ}$  C.) nur spurweise gelöst wird.

Das zurückbleibende Fibroin betrug 66 Proc. der angewandten Seide. Obwohl es den frühern prächtigen Glanz verloren hatte, so hatte es doch noch immer das Ansehen der entschälten Seide. Die Elasticität war verloren, es liess sich leicht zerreißen, aber nicht zu Pulver zerreiben.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

0,2545 Grm. bei 125—130° getrocknetes Fibroin gaben bei der Verbrennung 0,0017 Grm. Asche = 0,66 Proc.

Bei den folgenden Angaben wurde die Asche in Abzug gebracht; die Substanz war bei 125—130° getrocknet worden.

0,1985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,3505 Grm. Kohlensäure und 0,1115 Grm. Wasser.

0,1515 Grm. gaben 0,2703 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung wurde das Fibroin mit Natronkalk verbrannt, das sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und die Lösung zur vollständigen Trockne verdampft. Im Rückstande wurde das Chlor bestimmt und demgemäss der Stickstoffgehalt berechnet. 0,14 Grm. Fibroin lieferten 0,2641 Grm. Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich folgende proc. Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	48,17	48,61	48,39
Wasserstoff	6,25	6,77	6,51
Stickstoff	18,40	18,40	18,40
Sauerstoff	27,18	26,22	26,70
	100,00	100,00	100,00

Diese Zusammensetzung stimmt nahe überein mit der, welche bei der Analyse des nach Städeler's Methode dargestellten Fibroins gefunden wurde. Auch zwei von Mulder's Analysen weichen bis auf den Stickstoffgehalt nicht wesentlich davon ab.

Da aber nach Mulder die Seide nur 53—54 Proc. Fibroin enthalten soll, die von mir erhaltene Ausbeute aber 66 Proc. betrug, so war weiter zu untersuchen, ob dem analysirten Fibroin noch durch Behandeln mit Essigsäure jener Stoff entzogen werden könne, den Mulder als Albumin angeführt hat. War dieses der Fall, so musste sich die Zusammensetzung wesentlich ändern.

Das noch übrige Fibroin wurde deshalb mit einer grossen Menge concentr. Essigsäure (Essigsäurehydrat) längere Zeit im Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit abgepresst und der Rückstand noch einmal auf gleiche Weise behandelt. Nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen betrug der Gewichtsverlust des Fibroins ungefähr 6 Proc. Die essigsäuren Auszüge hinterliessen beim Verdampfen einen braunen, amorphen, unangenehm schmeckenden Extract, der in Wasser zum Theil löslich war. Wurde die essigsäure Lösung vor dem Eindampfen mit Ammoniak übersättigt, so entstand ein nicht bedeutender, aber sehr voluminöser Niederschlag, der getrocknet eine harte braune Masse darstellte.

Diese Substanzen eigneten sich offenbar nicht zur Analyse; es wurde daher nur das mit Essigsäure extrahirte Fibroin, nachdem es zwischen 125—130° getrocknet war, analysirt.

0,227 Grm. hinterliessen bei der Verbrennung 0,0008 Grm. Asche = 0,35 Proc. Dieser Aschengehalt wurde bei den folgenden Angaben in Abzug gebracht.

0,2674 Grm. gaben 0,4713 Grm. Kohlensäure und 0,1466 Grm. Wasser.

0,159 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung, die auf gleiche Weise wie früher ausgeführt wurde, 0,2968 Grm. Chlorsilber.

Es berechnet sich daraus folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	48,06
Wasserstoff	6,02
Stickstoff	18,21
Sauerstoff	27,71
	100,00

Diese Zusammensetzung stimmt mit Analyse I. des von mir dargestellten Fibroins so gut überein, dass ich glaube daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass dem Fibroin durch Essigsäure kein besonderer Stoff entzogen wird, sondern dass die bei der angegebenen Behandlung erhaltenen amorphen Materien nur Zersetzungsproducte des Fibroins sind. Dass in den frischen Cocons kein Albumin enthalten ist, habe ich schon oben durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, und es ist gewiss kein Grund vorhanden, den durch Essigsäure erhaltenen Extract eine albuminartige Substanz zu nennen.

Die rohe Seide wäre demnach einfacher zusammengesetzt, wie Mulder annimmt, und der Gehalt an Fibroin würde mindestens 66 Proc. betragen. Es ist ja auch schon von Städeler\*) nachgewiesen worden, dass das Fibroin in Essigsäure keineswegs unlöslich ist; auch er sprach die Ansicht aus, dass der Fibroingehalt der Seide grösser sei, wie Mulder annimmt. Bei Wiederholung der Versuche fand ich diese Löslichkeit bestätigt, und es wird davon um so mehr auf-

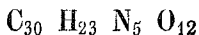
\*) Annalen der Chemie und Pharm. CXI. 12.

genommen, je länger es der Luft ausgesetzt worden ist. Als ich Fibroin in einem verschlossenen Glasrohr mit Essigsäure auf  $170^{\circ}$  C. erhitzte, verschwanden die Fäden vollständig und es war eine Substanz übrig geblieben, die abfiltrirt und getrocknet Seidenglanz zeigte und unter dem Mikroskop das Ansehen von kleinen Stäbchen oder prismatischen Krystallen hatte.

Es muss noch angeführt werden, dass beide Arten von Fibroin, welche ich dargestellt habe, zwar noch eine Schwefelreaction mit Nitroprussidnatrium gaben, dass aber keine quantitativ bestimmbare Menge von Schwefel darin vorhanden war.

Vergleicht man Mulder's Analysen mit denen, welche von mir ausgeführt wurden, so nimmt man sowohl im Kohlenstoffgehalt wie im Stickstoffgehalt einen Unterschied wahr. Hinsichtlich des Kohlenstoffs gilt dies übrigens nur bei den Analysen, die ohne Anwendung von Sauerstoff ausgeführt wurden (I. und II.); hier ist offenbar der Kohlenstoff nicht vollständig verbrannt worden. Was Mulder's Stickstoffbestimmungen anbetrifft, die beide zu niedrig ausfielen, so muss diese Abweichung auf Rechnung der Bestimmungsmethode geschrieben werden.

Obwohl es gewagt ist, für solche Substanzen, zu denen das Fibroin gehört, mit denen man keine Verbindungen darstellen und für die man kein Aequivalentgewicht berechnen kann, eine chemische Formel aufzustellen, so dürfte es doch von Interesse sein, den einfachsten Ausdruck zu berechnen, wodurch die Zusammensetzung repräsentirt wird. Dies Aequivalentverhältniss wird durch die Formel:



ausgedrückt. Mit den procentischen Mengen, welche

dieser Formel entsprechen, stelle ich die Mittel der Analysen zusammen, welche mit Fibroin nach verschiedenen Methoden dargestellt, gemacht wurden. Mit *a* bezeichne ich die Analysen des von mir erhaltenen Fibroins, welches durch alleinige Extraction der Seide mit Wasser, Weingeist und Aether gewonnen war, mit *b* die Analyse des mit Essigsäure behandelten Fibroins.

	berechnet		Cramer.		Städeler.	Mulder.
			<i>a</i>	<i>b</i>		
30 Aeq. Kohlenstoff	180	48,77	48,39	48,06	48,60	47,83
23 » Wasserstoff	23	6,24	6,51	6,02	6,40	6,54
5 » Stickstoff	70	18,97	18,40	18,21	18,89	17,36
12 » Sauerstoff	96	26,02	26,70	27,71	26,11	28,27
	369	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die aufgestellte Formel erhält dadurch einigen Werth, dass sie uns gestattet, das Verhältniss darzulegen, in welchem das Fibroin zu seinem Hauptbegleiter, dem Seidenleim, steht, wovon im folgenden Abschnitte die Rede sein wird.

Nach Städeler's Untersuchung gehört das Fibroin bekanntlich zu den Substanzen, welche bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Leucin und Tyrosin liefern, und das letztere erhielt er daraus in grösserer Menge, als aus irgend einer andern Substanz. Durchschnittlich wurden 5 Proc. Tyrosin erhalten. Da aber, bei derartigen Zersetzungen die Ausbeute von der Menge der angewandten Schwefelsäure und der Dauer des Kochens abhängt, und Städeler bei einem Versuch beobachtet hatte, dass neben Leucin und Tyrosin noch ein dritter krystallinischer Stoff entstanden war, in welchem Falle sich zugleich in der Lauge durch die Reaction mit alkalischer Kupferlösung die Gegen-

wart von Zucker zu erkennen gab, so wurde ich von Herrn Prof. Städeler veranlasst, die Zersetzung des Fibroins noch einmal zu wiederholen.

5 Grm. Fibroin (nach Städeler's Methode dargestellt) wurden sehr anhaltend mit Schwefelsäure von der bekannten Verdünnung gekocht und Sorge getragen, dass das Destillat fortwährend in den Kolben zurückfloss. Darauf wurde mit Kalk neutralisirt und das Filtrat auf Zucker geprüft. Es trat jedoch keine Reduction der alkalischen Kupferlösung ein; vielleicht hatte die Kochung mit Schwefelsäure zu lange gedauert und der die Zuckerreaction gebende Körper eine Veränderung erlitten.

Als die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt wurde, schied sich neben Gyps eine sehr ansehnliche Menge von Tyrosin aus. Die davon abfiltrirte Mutterlauge wurde durch Behandeln mit Barytwasser und darauf folgende Fällung mit kohlensaurem Ammoniak von den letzten Antheilen Gyps befreit, zum Syrup verdampft und mit Weingeist extrahirt. Die erhaltene Lösung enthielt neben einer syrupförmigen Materie das Leucin, während eine weisse bröckliche Masse zurückblieb, die sich mit Zurücklassung von etwas Tyrosin leicht in Wasser löste. — Die Gesamtausbeute an Tyrosin betrug nahezu 8 Proc.

Die wässrige Lösung enthielt noch Baryt. Sie wurde deshalb vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und das Filtrat durch Verdampfen concentrirt, worauf harte, süß schmeckende Krystalle von der Form des Inosits anschossen. Die Inositreaction führte aber zu einem negativen Resultat, auch entwickelten die Krystalle beim Verbrennen einen hornähnlichen Geruch. Leider war die Ausbeute nicht



genügend, um die Zusammensetzung durch eine Analyse festzustellen; ich behalte mir aber vor, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

## 2) Seidenleim.

Der Seidenleim, Mulder's Seidengallerte, hat mit den gewöhnlichen Leimarten die Eigenschaft gemein, dass seine Lösung bei hinreichender Concentration zu einer Gallerte erstarrt; er unterscheidet sich davon aber wesentlich durch seine Zersetzungsproducte, die ganz verschieden sind von denen der gewöhnlichen Leimarten.

Wie schon erwähnt, erhält man den Seidenleim durch Auskochen der rohen Seide mit Wasser. Durch vorläufige Versuche überzeugte ich mich, dass aus einer solchen Lösung der Leim zum allergrössten Theil mit Bleizucker und noch vollständiger mit Bleiessig gefällt werden kann, und dass diese Niederschläge, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, ein farbloses Filtrat liefern, das bei gehöriger Concentration gallertförmig gerinnt und beim Eintrocknen eine dem gewöhnlichen Leim ganz ähnliche Masse liefert, die sich in Wasser vollständig wieder auflöst.

Auf dieses Verhalten liess sich ein zweckmässiges Verfahren gründen, um den Leim in grösserer Menge darzustellen. Das Material dazu verdanke ich der Güte des Herrn Zeller, Besitzer einer der bedeutendsten Seidenfärbereien in Zürich, welcher mir gegen 30 Pfd. gelbe Rohseide zur Verfügung stellte.

Die Seide wurde etwa 3 Stunden lang mit Wasser gekocht, dann abgepresst und die klare Flüssigkeit

mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Ueber Nacht hatte sich derselbe gut abgesetzt, so dass die Flüssigkeit leicht davon getrennt werden konnte. Er bestand aus fest zusammenhängenden Klumpen, die sich gut auswaschen liessen. Er wurde in destillirtem Wasser zertheilt, erhitzt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male auf gleiche Weise mit Wasser und Schwefelwasserstoff behandelt.

So leicht es gewesen war, bei dem Versuche in kleinem Maassstabe ein farbloses Filtrat zu erhalten, so glückte doch dieses, wahrscheinlich wegen der grösseren Concentration der Lösungen, jetzt nicht. Das Filtrat war durch Schwefelblei gebräunt und schwärzte sich bei einer neuen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, ohne dass ein abfiltrirbarer Niederschlag entstand.

Die Flüssigkeit wurde deshalb auf ein mässiges Volumen eingedampft und mit so viel Weingeist versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entstand und die überstehende Flüssigkeit klar geworden war. Durch den Weingeist wurde eine kleine Menge Leim gefällt, der das vorhandene Schwefelblei einhüllte und mit niederriss; ebenfalls befand sich in diesem Niederschlage der grösste Theil der unorganischen Salze, welche die Lösung enthalten hatte.

Das farblose Filtrat wurde nun mit einer ansehnlichen Menge Weingeist vermischt, wodurch der Leim in dicken weissen Flocken gefällt wurde. Der Niederschlag wurde gesammelt, zuerst mit Weingeist, dann mit Aether ausgekocht und schliesslich in gelinder Wärme getrocknet und zerrieben.

So dargestellt bildet der Seidenleim ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Pulver, das mit Wasser übergossen um ein Mehrfaches seines Volumens aufquillt und sich leichter in heissem Wasser auflöst wie gewöhnlicher Leim. Eine Lösung, welche 6 Proc. Seidenleim enthält, geseht beim Erkalten noch zu einer consistenten Gallerte, die aber auf Zusatz von Essigsäure, Kali oder Natron verschwindet. Wird die Gallerte in dünner Schicht eingetrocknet, so hat sie ganz das Ansehen des gewöhnlichen Leims.

Die wässerige Lösung des Seidenleims verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Weingeist und Aether bringen einen weissen flockigen Niederschlag hervor.

Verdünnte Mineralsäure, Essigsäure und Kohlensäure zeigen keine Reaction.

Ebenso verhalten sich die Alkalien.

Gerbsäure erzeugt einen weissen dickflockigen Niederschlag.

Die Metallsalze, namentlich neutrales und basisches essigsäures Bleioxyd, schwefelsäures Eisenoxydul und Oxyd, Alaun, schwefelsäure Thonerde, schwefelsäures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid, salpetersäures Quecksilberoxydul, Platinchlorid und salpetersäures Silberoxyd erzeugen reichliche Niederschläge, die meistens im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich sind und zum Theil auch schon beim Erhitzen verschwinden.

Chlorwasser bringt eine flockige Fällung hervor.

Gelbes und rothes Blutlaugensalz erzeugen in der mit Essigsäure versetzten Lösung keinen Niederschlag.

Wird der Seidenleim auf dem Platinblech erhitzt, so erweicht er, bläht sich auf unter Entwicklung des

Geruchs von verbrennendem Horn und hinterlässt eine voluminöse Kohle, die beim Verbrennen etwas weisse Asche zurücklässt.

Mit Soda auf Kohle in der Reductionsflamme geglüht, wird eine Masse erhalten, die mit Nitroprussidnatrium Schwefelreaction giebt; durch Glühen mit Kalk und Salpeter, Auflösen des Glührückstandes in verdünnter Salzsäure und Vermischen mit Chlorbarium zeigt sich nur ein schwaches Opalisiren. Der Seidenleim ist somit eine schwefelfreie Substanz.

Für die Analyse wurde der Seidenleim bei 125 bis 130° getrocknet.

0,2946 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0037 Grm. = 1,25 Proc. Asche, welche bei den folgenden Angaben in Abzug gebracht wurde.

I. 0,2952 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,4796 Grm. Kohlensäure und 0,163 Grm. Wasser.

0,2003 Grm. geben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode 32 C. C. feuchtes Gas bei 9° und 730<sup>mm</sup> Druck.

II. 0,3407 Grm. geben 0,5506 Grm. Kohlensäure und 0,191 Grm. Wasser.

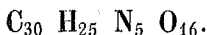
0,2284 Grm., mit Natronkalk verbrannt, lieferten eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,4248 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	44,31	44,32	44,32
Wasserstoff	6,14	6,23	6,18
Stickstoff	18,45	18,15	18,30
Sauerstoff	31,10	31,30	31,2
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ich habe auch die Substanz untersucht, welche der Seide durch Erhitzen mit Wasser im Papi'n'schen Digestor entzogen war. Mit Weingeist gefällt, getrocknet und zerrieben, bildete sie ebenfalls ein weisses Pulver, das aber die Eigenschaft mit Wasser zu gelatiniren vollständig verloren hatte. Ohne Zweifel war eine tiefer greifende Zersetzung eingetreten, denn die Analysen führten zu abweichenden Resultaten.

Versucht man aus den mitgetheilten Analysen des reinen Seidenleims eine Formel zu berechnen, so gelangt man zu dem einfachsten Ausdruck:



Dieser Formel entspricht folgende procentische Zusammensetzung\*):

		Berechnet.		Gefunden.
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	44,67	44,32
25 „	Wassrstoff	25	6,21	6,18
5 „	Stickstoff	70	17,62	18,30
16 „	Sauerstoff	128	31,50	31,20
		303	100,00	100,00

Vergleicht man diese Formel mit der des Fibroins, so scheint sich ein sehr naher Zusammenhang zwischen

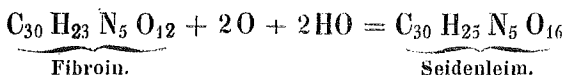
\*) Aus Mulder's Analysen berechnet sich bei Zugrundelegung der neueren Atomgewichte folgende Zusammensetzung des Seidenleims:

Kohlenstoff	46,09	45,89	46,12
Wasserstoff	6,01	5,96	5,93
Stickstoff	19,19	16,32	16,32
Sauerstoff	28,71	31,83	31,63

100,00      100,00      100,00

Die Analysen stimmen weder unter sich, noch mit den meinigen überein; offenbar war es Mulder nicht gelungen, den Körper rein darzustellen.

beiden Körpern herausstellen. Man könnte den Seidenleim als ein Oxydationsproduct des Fibroins betrachten:



Ganz unwahrscheinlich ist ein solcher Zusammenhang nicht, wenn man die früher mitgetheilte Thatsache erwägt, dass Fibroin, welches vollständig mit Wasser und auch mit Essigsäure ausgezogen ist, nach längerem Liegen an der Luft von Neuem durch siedendes Wasser angegriffen wird.

Um zu ermitteln, ob der Seidenleim näher den gewöhnlichen Leimarten oder dem Fibroin stehe, habe ich folgenden Versuch gemacht.

Etwa 6 Grm. Seidenleim wurden in einer siedenden Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser gelöst und 9 Stunden lang in einem Apparate gekocht, in welchem das verdampfende Wasser sich fortwährend condensirte und zurückfloss. Nach der Kochung wurde die Flüssigkeit mit Kalkmilch übersättigt, dann filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und auf ein mässiges Volumen verdampft. Beim Erkalten schoss eine ansehnliche Menge Tyrosin, gemengt mit Gyps, an, die auf bekannte Weise von einander getrennt wurden.

Aus dem Filtrat wurde nun auf gleiche Weise, wie früher beim Fibroin angegeben worden ist, der Gyps entfernt und die Flüssigkeit vorsichtig weiter concentrirt. Zuerst schoss noch Tyrosin an, später erschienen Drusen von Erbsengrösse, die aus kleinen harten, sehr süß schmeckenden Krystallen zusammengesetzt waren. Zuletzt trat Leucin auf, das aus der syrupförmigen Mutterlauge nur langsam krystallisirte.

Die gesammte Ausbeute an Tyrosin betrug gegen 5 Proc. Die übrigen Substanzen, die sich in der Löslichkeit zu nahe standen, konnten nicht quantitativ bestimmt werden.

Ich schritt nun zur Reinigung der drusenförmigen Krystalle, indem ich sie wiederholt umkrystallisirte und durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreite. Die Krystalle hatten die grösste Aehnlichkeit mit dem Glycin und ich glaubte sie auch dafür halten zu dürfen, obwohl sie früher angeschossen waren wie das Leucin; diese Abweichung konnte in der syrupförmigen Beschaffenheit der Mutterlauge ihren Grund haben, denn es ist bekannt, dass die Löslichkeitsverhältnisse der Körper durch die Gegenwart von amorphen hygroscopischen Materien häufig geändert werden. Die Darstellung und die Analyse der Kupferverbindung musste darüber Aufschluss geben.

Ich löste die Krystalle in Wasser, kochte anhaltend mit Kupferoxydhydrat und verdampfte das blaue Filtrat auf ein kleines Volumen. Es schoss eine Verbindung in blauen mikroskopischen Nadeln an, die mir aber weit löslicher zu sein schienen wie das Glycinkupferoxyd, obwohl sie im getrockneten Zustande die grösste Aehnlichkeit mit dieser Verbindung zeigten.

0,3565 Grm. der lufttrockenen Krystalle veränderten ihr Gewicht nicht bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure und hinterliessen beim Verbrennen 0,1021 Grm. Kupferoxyd.

Demnach waren die Krystalle keine Glycinverbindung, sie enthielten nur 28,64 Proc. Kupferoxyd,

während die Formel des Glycinkupferoxyds 34,61 Proc. Kupferoxyd verlangt.

Um eine vollständige Analyse machen zu können, wurde eine neue Quantität Seidenleim mit Schwefelsäure zersetzt, die Krystalle wie früher gereinigt und die Kupferverbindung dargestellt.

0,1016 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0292 Grm. Kupferoxyd = 28,74 Proc., was mit dem früheren Versuch übereinstimmt.

0,2928 Grm. gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,2832 Grm. Kohlensäure und 0,1174 Grm. Wasser.

0,1288 Grm. von einer anderen Darstellung lieferten beim Glühen mit Natronkalk eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,1295 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

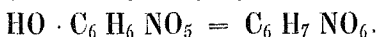
Kupferoxyd	28,74	28,64
Kohlenstoff	26,38	
Wasserstoff	4,45	
Stickstoff	9,82	
Sauerstoff	30,61	
	100,00	

Diese Verhältnisse führen zu der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_6 \text{NO}_5$ ; sie fordert:

1 Aeq. Kupferoxyd	39,7	29,25
6 „ Kohlenstoff	36	26,52
6 „ Wasserstoff	6	4,42
1 „ Stickstoff	14	10,31
5 „ Sauerstoff	40	29,50
	135,7	100,00



Leider hat es meine Zeit nicht erlaubt, den fraglichen Körper, für den ich den Namen Serin vorschlage, in grösserer Menge darzustellen und ihn in unverbundenem Zustande zu analysiren. Seine Zusammensetzung ergibt sich übrigens schon mit genügender Sicherheit, wenn man das Kupferoxyd in Abzug bringt und dafür die äquivalente Menge Wasser in die Formel einführt:



Das Serin ist also ein Körper, welcher dem Alanin und dem Sarkosin zur Seite steht und sich davon nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet. Hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes schliesst sich das Serin dem Tyrosin an. — Mit einer gründlicheren Untersuchung desselben werde ich mich im Laufe des nächsten Sommers beschäftigen.

Die Untersuchung der Zersetzungsproducte des Seidenleims hat also zu den Ergebnissen geführt, dass derselbe nur die Form mit den bekannten Leimarten, dem Glutin und Chondrin, gemein hat, dass er in chemischer Beziehung aber sehr weit davon abweicht. Die gewöhnlichen Leimarten, denen sich auch das Spongium der Schwämme anschliesst, geben bei der Zersetzung mit Schwefelsäure neben einer syrupförmigen Materie Leucin und Glycin, während der Seidenleim Tyrosin, Leucin und Serin liefert, und zwar ist das Tyrosin das krystallinische Product, welches in grösster Menge bei der Zersetzung auftritt. Wie schon angeführt, betrug die Ausbeute an Tyrosin gegen 5 Procent.

Die Proteinstoffe geben bekanntlich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure nur wenig Tyrosin, während dasselbe in ebenfalls reichlicher Menge unter

den Zersetzungsproducten des Horngewebes, des thierischen Schleims und des Fibroins auftritt. Diese Substanzen schliessen sich also näher aneinander an, und somit gewinnt der Zusammenhang zwischen Fibroin und Seidenleim, wie ich ihn oben angedeutet habe, an Wahrscheinlichkeit.

### 3) Farbstoff und fettähnliche Substanzen der Seide.

Als nähere Bestandtheile des alkoholischen Auszugs der gelben Seide giebt Mulder, wie schon erwähnt, Wachs, Farbstoff, Harz und Fett an.

Ersteren Stoff hält er für identisch mit dem Cerin des Bienenwachses und die Farbe der Seide schreibt er einem rothen Farbstoff zu.

Ich hatte die Absicht diese Substanzen näher zu characterisiren, musste jedoch, wegen zu geringer Menge von Substanz, von einer ausführlichen Untersuchung abstehen, und führe die nachstehenden Versuche nur als nebenher angestellte an.

Die nach der Behandlung im Papin'schen Digestor zurückgebliebene Seide wurde wiederholt mit Alkohol digerirt, wodurch sie ihren prächtigen Glanz beinahe gänzlich verlor.

Aus der weingeistigen schön gelb gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse voluminöse Flocken ab; dies Verhalten liess sich jedoch zu einer vollständigen Trennung des Farbstoffs nicht benutzen, denn bei weiterer Concentration des Filtrats entstand wieder ein flockiger Niederschlag, der die nunmehr roth gefärbte Flüssigkeit einschloss.

Es wurde desshalb der Alkohol abdestillirt, wo-

bei als Rückstand ein wachsartiger Körper blieb, der einen honigartigen Geruch hatte.

In Aether löste sich das Ganze leicht auf, und die goldgelbe Flüssigkeit zeigte eine schöne Fluorescenz in's Rothe.

Beim Erwärmen einer Probe auf dem Platinblech schmilzt der wachsartige Körper anfangs, entzündet sich dann und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Beim raschen Erhitzen der Substanz im Glasrohr war kein Geruch nach Akrolein bemerkbar.

Mit wässriger wie weingeistiger Kalilösung konnte der Körper nur zum Theil verseift werden. Durch Schmelzen mit Kalihydrat im Tiegel und nachherigem Zersetzen der Masse mit Salzsäure wurde eine dunkelgefärbte Fettsäure erhalten, deren Schmelzpunkt etwa zwischen  $79^{\circ}$  und  $80^{\circ}$  C. liegen mochte.

Die weingeistige Lösung verhielt sich gegen Lakmus neutral, mithin konnte keine freie Fettsäure zugegen sein. Wasser brachte in der Flüssigkeit ein weisses Präcipitat hervor, und der Farbstoff wurde in rothen Kügelchen suspendirt.

Bleiessig, weingeistige Bleizuckerlösung und essigsaures Kupfer erzeugten Niederschläge, die im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich waren.

Ein Theil der ursprünglichen Flüssigkeit wurde mit einer alkoholischen Lösung von  $\frac{1}{3}$  essigsaurem Blei versetzt; der Niederschlag von der gelben Flüssigkeit abfiltrirt, in Aether vertheilt und durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen Rückstand von wachsartiger Beschaffenheit, der bei  $48\text{--}49^{\circ}$  C. in den flüssigen Zustand überging.

Wie aus den obigen Angaben hervorgeht, schliessen die Niederschläge den Farbstoff nicht mit ein, und ebenso vermochte auch die Thonerde nicht, ihn zu fixiren.

Ob er sich den Gallenfarbstoffen anschliesst oder vielleicht dem Chlorophyll näher steht, da grün und braun gefärbte Seide zuweilen vorkommt, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Durch Aether konnte dem Seidenfaserstoff noch eine geringe Menge eines glycerinhaltigen Fetts entzogen werden. Mit Natronlauge war dasselbe verseifbar und die durch Salzsäure abgeschiedene Fettsäure war von brauner Farbe und bei gewöhnlicher Temperatur von schmieriger Konsistenz.

Das grösste Interesse verdient ohne Zweifel das wachsartige Fett, welches zum Theil den Glanz der Seide bedingt und wahrscheinlich ein Alkohol oder Aldehyd ist, dessen Säuren eines der obersten Glieder der Fettsäurereihe einnehmen würde.

## II. Untersuchung des thierischen Schleims.

Von

**Dr. E. Cramer.**

Wir besitzen mehrere Analysen des thierischen Schleims, die aber wenig Uebereinstimmung zeigen.

Kemp\*) analysirte den Schleim der Ochsen-galle, den er durch Vermischen derselben mit Weingeist und Waschen des Niederschläges mit Aether und verdünntem Weingeist darstellte. Im feuchten Zustande

---

\*) Annalen der Chem. und Pharm. XLIII. 115.