V. Die Ueberführung in Dextrose gelingt am besten bei dreistündigem Erhitzen mit 3proc. Schwefelsäure.

VI. Hierbei wird nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ sämmtliche Maltose in Dextrose verwandelt. Wegen der nebenher gehenden Zerstörung der zuerst gebildeten Dextrose werden aber für 100 Grm. krystallwasserhaltiger Maltose selbst unter den günstigsten Bedingungen bloß 98,6 Grm. wasserfreier Dextrose in der invertirten Flüssigkeit gefunden.

VII. Chlor wirkt verhältnissmässig schwächer auf Maltose, als auf Dextrose oder Saccharose; die hierbei entstehende Säure ist verschieden von Glucon- und von Glycolsäure.

Wien, Laboratorium der k. k. landw.-chem. Versuchstation, November 1881.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

V. Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen.

In diesem Journal (Bd. 23, 481—485) theilte ich bereits mit, dass es mir gelungen war, aus den (vielfach als Viehfutter angewandten) Hanfsamen-Pressrückständen, sowie aus abgeschlemmtem Proteinkörnermehl von Ricinussamen-Pressrückständen und aus Sesamkuchen krystallisirtes Eiweiss darzustellen. Zuerst erhielt ich dasselbe aus einer, durch Digeriren gepulverter Hanfkuchen mit 5procentiger, bis 40° erwärmter Kochsalzlösung und Filtriren im Warmwassertrichter bereiteten Lösung als gut krystallisirte Ausscheidung nach dem Erkalten; da ich jedoch nach diesem Verfahren stets nur mit kleinen Mengen des voluminösen Rohmaterials ar-

beiten konnte, schlug ich, um grössere Mengen Substanz zu gewinnen, den a. a. O. angegebenen Weg ein, der mehrere nur aus Proteinkörpern bestehende Produkte ergab: 1) Niederschlag aus der Kochsalzlösung bei Zusatz von viel Wasser, 2) in 20proc. Kochsalzlösung unlösliche Proteinsubstanz, 3) krystallisirtes Eiweiss aus 1) nach dem Drechsel'schen Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Eiweiss.¹⁾ Ich stellte ein Präparat auch mittelst Kaliwasser (1 KHO pro 1 Lit. Wasser) und Fällern der Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure dar. Die Analyse dieser vier Produkte schien mir nothwendig, um zu ermitteln, in wie weit dieselben in der Zusammensetzung von einander verschieden sind.

Alle Substanzen zur Analyse sind bei 125°—130° getrocknet angewendet worden; zur C- und H-Bestimmung verbrannte ich, um die Einschaltung eines mit Bleisuperoxyd gefüllten Röhrchens zwischen die analytischen Apparate zu ersparen, die Substanz gemischt mit 2—3 Grm. geglühtem chromsauren Blei im Porcellanschiffchen im Luft-, später Sauerstoffstrom oder auch nur mit chromsaurem Blei in bekannter Weise unter Vorlegung einer ca. 15 Cm. langen Schicht gekörnten CuO, und nach beendeter Verbrennung der Mischung mit chromsaurem Blei unter Ueberleiten von Sauerstoff, zuletzt Luft. N-Bestimmung nur nach Dumas. Den Aschegehalt ermittelte ich, wie immer bei Proteinkörpern, durch vorsichtiges Glühen einer Mischung mit dem ca. 15fachen Gewicht fein gepulverten und frisch geglühten Tricalciumphosphats.

Trotzdem nun die Analysen mit der peinlichsten Sorgfalt ausgeführt wurden, ist es nicht gelungen, die erheblichen Differenzen im C- und H-Gehalt zwischen diesen und denen Grübler's von krystallisirtem Kürbiseiweiss zu beseitigen; ich erzielte constant ein und dasselbe Resultat.

A. Substanzen aus Hanfsamen.

1) Niederschlag aus der NaCl-Lösung durch Wasser.

0,2889 Grm.	gaben CO ₂	0,5376,	H ₂ O	0,1767.
0,2911	„	„	0,5412,	„ 0,1798.

¹⁾ Grübler, dies. Journ. [2] 23, 97—136.

132 Ritthausen: Zusammensetzung der Eiweisskörper

0,2497 Grm. gaben 40,59 Ccm. N bei 19,7° und 757 Mm.
 1,0633 „ „ 0,066 Grm. BaSO₄ = 0,00906 Grm. S.
 0,7300 „ „ 0,003 Grm. Asche.

2) In 20 proc. NaCl-Lösung unlösliche Substanz von 1.

0,3294 Grm. gaben CO₂ 0,6184, H₂O 0,2023.
 0,2277 „ „ 37,0 Ccm. N bei 19,2° und 760,5 Mm.
 0,9189 „ „ 0,055 Grm. BaSO₄ = 0,00755 Grm. S.
 0,6026 „ „ 0,0016 Grm. Asche.

3) Krystallisirtes Hanf-Eiweiss.

a) 0,2829 Grm. gaben CO₂ 0,5280, H₂O 0,1756.
 b) 0,3228 „ „ „ 0,6031, „ 0,2007.
 c) 0,3177 „ „ „ 0,5928, „ 0,1977.
 d) 0,3084 „ „ „ 0,5826, „ 0,1996 (Verbrenn. nur
 mit chromsaurem Blei).
 0,2222 „ „ „ 36,55 Ccm. N bei 21,2° u. 757 Mm.
 0,2250 „ „ „ 37,25 „ „ 20,9° u. 757,5 Mm.
 0,8563 „ „ „ 0,051 Grm. BaSO₄ = 0,007 Grm. S.
 0,7816 „ „ „ 0,0009 Grm. Asche.

Als procentische Zusammensetzung berechnet sich für

	1.		Mittel.	2.
C	50,75	50,70	50,73	51,20
H	6,79	6,86	6,83	6,82
N	18,54		18,54	18,66
S	0,85		0,85	0,82
Asche	0,41		0,41	0,25

3. Krystallisirtes Eiweiss.

	a.	b.	c.	d.	Mittel (unter Ausschluss von d).
C	50,90	50,95	50,90	51,52	50,92
H	6,90	6,91	6,91	7,19	6,91
N	18,78		18,65	—	18,71
S		0,82			0,82
Asche		0,11			0,11

Für das 4., durch Behandlung mit Kaliwasser
 etc. erhaltene Präparat fand ich die Zusammensetzung:

0,2925 Grm. gaben CO₂ 0,5447, H₂O 0,2043.
 0,2500 „ „ „ 39,75 Ccm. N bei 19,2° und 764,5 Mm.
 0,9261 „ „ „ 0,0622 Grm. BaSO₄ = 0,00854 Grm. S.
 0,8157 „ „ „ 0,0065 Grm. Asche.

Procentisch:

C	50,79
H	6,98
N	17,92
S	0,92
Asche	0,796

Berechnung des Mittels auf aschefreie Substanz ergibt:

	Kryst. Eiweiss.			
	1.	2.	3.	4.
C	50,94	51,33	50,98	51,19
H	6,85	6,84	6,92	6,97
N	18,62	18,80	18,73	18,06
S	0,85	0,82	0,82	0,92
O	22,74	22,21	22,55	22,86

Das krystallisirte Eiweiss unterscheidet sich in der Zusammensetzung, wie diese Zahlen darthun, nur sehr wenig von der Substanz 1 (Niederschlag durch Wasser in der Extractionsflüssigkeit mit NaCl-Lösung) und 2 (dem in 20proc. NaCl-Lösung unlöslichen Theil von 1) und sind die nicht erheblichen Differenzen wohl durch sehr geringe Gehalte von 1 an anderweiten Substanzen zu erklären; die Menge der in 20proc. Salzlösung unlöslichen Proteinsubstanz ist übrigens nicht bedeutend.

Wie ich früher bereits angab, lieferten die grob gepulverten Haufkuchen 5 % krystallisirtes Eiweiss, fein gepulvert jedoch, nach späteren Bestimmungen 7,5 bis 8 pCt.

Die Menge des Niederschlages aus der Extractionsflüssigkeit mit 10proc. NaCl-Lösung durch Wasser betrug nach einem Versuch 8,75 pCt. (150 Grm. gaben 13,13 Grm. lufttrockne Subst.).

Mittelst Behandlung mit Kaliwasser etc. wurden nach $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung auf grob gepulvertes Rohmaterial 12,2 pCt. Proteinsubstanz von der Zusammensetzung 4 erhalten.

Das Resultat der Verbrennung des krystallisirten Eiweisses mit chromsaurem Blei schloss ich aus später zu erörternden Gründen von der Bestimmung der mittleren Zusammensetzung aus.

B. Krystallisirtes Eiweiss aus Ricinussamen.

Ausführliche Untersuchungen über die Eiweisskörper der Ricinussamen und zahlreiche Analysen dieser Körper theilte ich schon vor längerer Zeit mit¹⁾; krystallisirte Proteinsubstanz war indessen früher nicht dargestellt worden.

Ueber die Darstellung der letzteren aus dem von Ricinus-Pressrückständen mittelst Aether abgeschlemmten Proteinkörnermehl (das ich wegen des Gehaltes an Krystalloiden als „Krystalloidmehl“ bezeichnete) berichtete ich in diesem Journal (a. a. O.); hierzu muss nachträglich noch besonders hinzugefügt werden, dass der Eiweissniederschlag aus der Extractionsflüssigkeit (mittelst 10 proc. Salzlösung in Zimmertemperatur gewonnen) nur durch Wasser gefällt, das Einleiten von CO_2 , welches ich früher stets noch anwandte, unterlassen wurde. Die Menge des Niederschlages ist demzufolge nicht nur geringer, als bei Fällung unter Einleiten von CO_2 , die Zusammensetzung ist auch eine andere, wie die Analyse des krystallisirten Eiweisses daraus und des in 20 proc. Salzlösung unlöslichen Theils, dessen Menge sehr bedeutend ist, ergeben.

Das Proteinkörnermehl enthielt 13,02 % N, entsprechend 72 % Proteinsubstanz; davon lösten sich in 10 proc. Salzlösung im Ganzen nur 28,0 pCt. und wurden durch Wasser und CO_2 nur 9,93 pCt. gefällt, durch Wasser allein weniger als 9 pCt.

Den beim Abschlemmen des Proteinkörnermehls verbleibenden Rückstand fand ich reicher an Krystalloiden als dieses, und gab demzufolge der Salzlösungsextract davon eine erheblich grössere Menge durch H_2O und CO_2 fällbare Proteinsubstanz, 18,2 pCt., während darin im Ganzen 36,0 pCt. gelöst waren.

Die aus den NaCl-Extracten: a) vom Krystalloidmehl, b) vom Aschenrückstände gefällten Proteinkörper zeigten zwar ähnliche, doch nicht ganz übereinstimmende Zusammensetzung:

¹⁾ Pflüger's Archiv f. Physiol. 19, 15—53 (1878).

	a.	b.
C	52,05	51,31
H	6,83	6,90
N	18,57	18,43
S	0,96	0,97
O	21,59	22,39

b. erwies sich als geringhaltiger an Kohlenstoff, der Zusammensetzung des krystallisirten Ricinus-Eiweisses näherstehend als a. Leider war das Material zur Analyse b. grösstentheils verbraucht, so dass ich nicht mehr ermitteln konnte, ob es eine bessere Ausbeute an krystallisirter Substanz gegeben haben würde.

Da sich von der durch Wasser gefällten Proteinsubstanz in 20proc. Salzlösung ein kleiner Theil nur löst, so war die Ausbeute an krystallisirtem Eiweiss, dessen Krystallformen dem regulären System angehören und identisch sind mit denen des Hanf-Eiweisses, gering.

Analyse des krystallisirten Ricinuseiweiss:

0,3276 Grm. gaben CO_2 0,6125, H_2O 0,2081.

0,2905 „ „ „ 0,5404, „ 0,1800.

0,2680 „ „ 43,6 Ccm. N bei 20,9° und 759 Mm.

0,2248 „ „ 36,6 „ „ 21,0° und 762,2 Mm.

0,8283 „ „ 0,0465 Grm. BaSO_4 = 0,0064 Grm. S.

0,7038 „ „ 0,0004 Grm. Asche.

Procentische Zusammensetzung:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,98	50,73	50,85	50,88
H	7,06	6,88	6,97	6,98
N	18,50	18,59	18,55	18,57
S		0,77	0,77	0,77
Asche	0,057		0,057	O 22,79

Die in der 20proc. Salzlösung unlösliche Substanz, gelöst in kalihaltigem Wasser filtrirt und mit wenig Schwefelsäure gefällt, war etwas reicher an C als der krystallisirte Körper; gefunden wurde:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,89	50,68	50,79	51,13
H	6,91	6,85	6,88	6,92
Asche	0,675	—	—	—

Sie kann als ein in Folge von Beimischung C-reicherer Proteinkörper unlösliches krystallisirtes Eiweiss angesehen werden.

Krystallisirtes Hanf- und Ricinuseiweiss zeigen, wie sich aus den mitgetheilten Analysen ergibt, eine so nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dass man beide für identische Materien ansehen muss, und wird diese Annahme durch die Gleichartigkeit der Krystallform, sowie durch das sonst gleichartige Verhalten zu Reagentien unterstützt; von dem krystallisirten Kürbiseiweiss scheint es jedoch verschieden zu sein, da dieses nach Grüber's Analysen¹⁾ über 2 pCt. C und 0,3 pCt. H, nach denen des Verf. 0,5 pCt. C mehr enthält, als das Produkt aus Hanf- und Ricinussamen:

	Krystallisirtes Eiweiss (aschefrei) aus			
	Kürbis-		Hanf-	Ricinussamen.
	n. Grüber.	Ritthausen.		
C	53,30	51,61	50,98	50,88
H	7,23	7,00	6,92	6,98
N	19,25	—	18,73	18,58
S	1,07	—	0,82	0,77
O	19,15	—	22,55	22,79

Bezüglich des Verhaltens zu Reagentien scheint mir besonderer Erwähnung werth, dass sich dieser Körper aus Hanf- und Ricinussamen in ziemlich concentrirtem Glycerin nach kurzer Zeit zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit vollständig auflöst und durch Verdünnung mit Wasser daraus nicht gefällt wird, vielmehr nur eine milchig trübe Lösung erzeugt; mit Glycerin durchtränkte Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop anfänglich durchsichtig und in scharfen Contouren, verschwinden aber bald in Folge der Auflösung im Glycerin, und grössere Mengen damit übergossen und oft durchgeschüttelt lösen sich innerhalb weniger Stunden ohne Rückstand auf. Leicht löslich ist die Substanz auch in Wasser von gewöhn-

¹⁾ A. a. O.

licher Temperatur, wenn die in verdünnter Salzlösung abgeschiedenen Krystalle mit Wasser bis zur Entfernung der Salzlösung gewaschen werden.

VI. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen.

Die soeben mitgetheilten Resultate der Analyse von krystallisirtem Eiweiss aus Hanf- und Ricinussamen erregten, da anzunehmen war, dass es identisch mit dem von Grübler untersuchten Kürbiseiweiss sei und dieselbe Zusammensetzung besitze, Zweifel in ihre Richtigkeit und in die Brauchbarkeit der von mir zu C- und H-Bestimmungen von Proteinkörpern stets angewandten Verbrennungsmethode; ich sah mich deshalb veranlasst, C- und H-Bestimmungen auch von dieser Substanz, die mir Hr. Dr. Grübler als von ihm selbst dargestelltes Präparat gesandt hatte, auszuführen unter Anwendung verschiedener Verbrennungsmethoden, um über die Berechtigung oder Grundlosigkeit meiner Zweifel in's Klare zu kommen.

Grübler fand, wie schon angeführt, für das mittelst Kochsalzlösung dargestellte krystallisirte Kürbiseiweiss den Gehalt an C und H, berechnet auf aschefreie Substanz, 53,30 pCt. C, 7,23 pCt. H und fast genau dieselben Mengen bei allen übrigen Präparaten; er verbrannte die Substanz „gemischt mit chromsaurem Blei, lagerte zwischen Kupferoxyd ein und verbrannte bei vorgelegten Kupferspiralen, zuletzt unter Zuleiten eines Sauerstoffstromes.“

Ich gebrauche zu C- und H-Bestimmungen stets den Glaser'schen Ofen, verbrenne in bekannter Weise im Schiffchen im Luft-, zuletzt Sauerstoffstrom, und wird die stets bei 125°—130° getrocknete Proteinsubstanz mit ausgeglühtem fein gepulverten Tricalciumphosphat, oder Kupferoxyd oder 2—3 Grm. chromsaurem Blei gemischt und im letzteren Falle im Porcellanschiffchen verbrannt; die Länge der Schicht des gekörnten Kupferoxyds beträgt 33—36 Cm., die der vorzulegenden Rollen von Kupferdrahtnetz 13—15 Cm.; das die

Substanzmischung enthaltende Schiffchen wird, sobald das CuO bis zur dunklen Rothgluth erhitzt ist, bis auf 3 Cm. Abstand von diesem eingeschoben, hinter ihm, doch auch bis 3 Cm. Abstand, ein 5 Cm. langer Pfropf von platinirtem, mit feinem Platindraht umwickeltem Asbest, welcher nach dem Schliessen der Röhre sofort zum schwachen Glühen zu erhitzen ist. Die Erhitzung des Schiffchens geschieht mit der äussersten Vorsicht unter sehr langsam zunehmender Ausdehnung über alle Theile und sehr allmählicher Steigerung der Temperatur, während der Luftstrom, ca. 60 Blasen pro Minute, darüber hinweggeht und die entstehenden flüchtigen Produkte fortführt; erst wenn die Entwicklung solcher unter den bezeichneten Umständen aufhört oder geringfügig erscheint, wird Sauerstoff zugeleitet, und die Erhitzung des Schiffchens, vom hinteren Ende anfangend, langsam bis zum sichtbaren Glühen gesteigert.

Die Resultate der Verbrennungen sind, wenn beim Erhitzen der Substanz mit Vorsicht verfahren wird, allezeit sehr befriedigend und genau, die Verbrennung ist eine vollständige, so dass niemals Produkte unverbrannt hindurchgehen oder graphitartiger, schwer verbrennlicher Kohlenstoff zurückbleibt oder auf dem CuO sich absetzt. Zum Beweis dafür kann ich auf die zahlreichen, von mir ausgeführten und veröffentlichten Analysen C-reicher Proteinkörper: Glutenfibrin aus Weizen, Roggen, Mais, Gliadin aus Weizen und viele andere verweisen¹⁾, will hier noch einige C- und H-Bestimmungen, die ich zu verschiedener Zeit zur Prüfung des Verfahrens ausführte, erwähnen.

Milchcasein (bei 125° getrocknet):

0,2825 Grm. gaben CO₂ 0,5453, H₂O 0,1752 (mit chromsaurem Blei gemischt verbrannt).
 0,7091 „ „ 0,0173 Grm. Asche.

	¹⁾ Z. B.: Glutenfibrin		Mucedin		Eiweiss v. Kartoffeln.
	v. Weizen,	Mais.	Weizen,	Roggen.	
C	54,31	54,69	54,11	53,67	53,77
H	7,18	7,51	6,90	6,95	7,30

des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen. 139

0,2812 Grm. gaben CO_2 0,5421, H_2O 0,1798 (mit CuO gemischt verbrannt).

0,2812 „ „ 0,0052 Grm. Asche.

Dies ist procentisch:

			Aschefrei.	
C	52,29	52,27	53,60	53,58
H	6,89	7,10	7,06	7,24
Asche	2,44	1,85	—	—

Genau so wurde bisher die Zusammensetzung des Caseïns gefunden: 53,6 pCt. C und 7,1 pCt. H.

Rohrzucker (bei 100° getrocknet):

0,3549 Grm. gaben 0,5510 Grm. CO_2 , 0,1982 Grm. H_2O ; d. i. procentisch:

		Berechnet.
C	42,34	42,10
H	6,21	6,43

Es scheint unnöthig, die Zahl der Beispiele zu vermehren, da die Zuverlässigkeit des Verfahrens allseitig erprobt ist.

Die Verbrennung des krystallisirten Kürbiseiweisses ergab nun folgende Resultate:

0,2798 Grm. gaben CO_2 0,5257, H_2O 0,1759.

0,3371 „ „ „ 0,6357, „ 0,2111.

Dies ist procentisch:

			Aschefrei (n. Grübler 0,18 % Asche)	
C	51,24	51,43	51,33	51,52
H	6,99	7,00	7,00	7,01

Da Grübler jedoch mit chromsaurem Blei verbrannt hat, schien es erforderlich, dasselbe Verfahren anzuwenden. Ich führte diese Verbrennungen mit jedesmal stark und anhaltend geglühtem chromsauren Blei zunächst in üblicher Weise aus, doch wurden die 10 Mm. weiten Röhren so lang gewählt, dass sowohl in den hinteren Theil der Röhren, als auch vor die Mischung mit Bleichromat und reinem Chromat, durch Asbestpfropfen abgetrennte Schichten gekörnten Kupferoxyds eingeführt werden konnten; gemischt wurde stets in der Röhre mit dem bekannten Mischdraht so, dass 1 Cm. Bleisalz substanzfrei blieb. Nach beendeter Verbren-

nung wurde, indem man die Spitze des ausgezogenen Endes im übergestülpten Kautschuckschlauch abbrach, bei voller Gluth der Röhre Luft durchgeleitet; dem Kaliapparat war deshalb noch ein mit Kalistückchen gefülltes U-Rohr angeschlossen.

Für mehrere Verbrennungen änderte ich dies Verfahren in der Weise ab, dass ich in die in voller Gluth befindliche Röhre, wenn die Gasentwicklung aufgehört hatte, statt Luft zuerst Sauerstoff einleitete, so lange dieser noch absorbiert wurde, alsdann dies Gas durch Luft verdrängte. Zu diesen Versuchen nahm ich Röhren von 84—86 Cm. Länge, so dass die vordere Schicht CuO bis auf 12 Cm., die hintere 8 Cm. verlängert werden konnte. In den Resultaten wurde damit nichts geändert.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind:

a) bei Verbrennung in gewöhnlicher Weise:

- 1) 0,3178 Grm. gaben CO_2 0,6028, H_2O 0,2151.
- 2) 0,3172 „ „ „ 0,5956, „ 0,2069.
- 3) 0,3001 „ „ „ 0,5714, „ 0,1913.

b) bei Verbrennung mit Einleiten von Sauerstoff:

- 4) 0,3007 Grm. gaben CO_2 0,5685, H_2O 0,1934.
- 5) 0,3250 „ „ „ 0,6181, „ 0,2049.

Dies ist procentisch:

	a.			b.	
	1.	2.	3.	4.	5.
C	51,73	51,37	51,93	51,56	51,86
H	7,52	7,27	7,08	7,11	7,006
Aschefrei (0,18 % Asche).					
C	51,83	51,46	52,02	51,65	51,95
H	7,53	7,28	7,09	7,12	7,02

Diese C-Bestimmungen erscheinen nun in der That meist etwas höher, als die bei Verbrennung im Schiffchen im Luft- und Sauerstoffstrom, welche 51,33 und 51,52 pCt. ergaben, während die H-Bestimmungen nur wenig differiren, doch ist das Plus an C nicht die Folge vollständigerer Verbrennung, sondern ungenügender Reinheit des chromsauren Bleies, das von Kali-

lauge absorbirbare Gase entwickelte (s. die nachfolgende Mittheilung); aber abgesehen hiervon wurde bei keiner Verbrennung ein C-Gehalt von 53,30 pCt. und ein H-Gehalt von 7,23 pCt. gefunden, vielmehr Gehalte von 51,52 pCt. C und 7,01 pCt. H, um 1,8 pCt. C und 0,22 pCt. H niedriger, als Grübler sie fand. Dagegen stimmen die von mir erhaltenen Resultate mit Barbieri's Analysen von amorphem Kürbiseiweiss¹⁾, welche 1) für einmal aus Salzlösung gefällte, 2) für zweimal gefällte und 3) für nach des Verf. Methode der Auflösung und Fällung von Proteinstoffen aus Pflanzensamen dargestellte Substanz ergaben:

	1.	2.	3.
C	51,36	51,88	51,31
H	7,58	7,51	7,49

nahezu überein, und entsprechen sie ebenso der ziemlich constant gemachten Beobachtung, dass die N-reichen Eiweisskörper weniger C enthalten, als die N-armen.

Die analytische Untersuchung des krystallisirten Kürbiseiweisses dürfte ich damit für erledigt halten; ich verzichte aber auch darauf, Gründe für die so beträchtliche Verschiedenheit der analytischen Ergebnisse ausfindig zu machen und bemerke nur, dass das von Grübler gesandte und dargestellte Präparat gut krystallisirt war und rein zu sein schien.

VII. Ueber das Verhalten des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff.

Verbrennungen mit chromsaurem Blei gaben nicht selten grössere Mengen an C als die erwarteten, oder als sich nach der vermutheten Zusammensetzung der verbrannten Substanz berechnen; dass dies einem Gehalt an organischer Substanz oder Kohlenstoff, oder auch anderen, in der hohen Hitze flüchtigen und von Kalilauge absorbirbaren Stoffen zuzuschreiben ist, kann nicht bezweifelt werden; selbst geschmolzenes chrom-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 114.

saures Blei scheint nicht immer ganz frei davon zu sein. Ein derartiges käufliches Präparat z. B. gab bei Verbrennungen von Leucin aus pflanzlichen Eiweisskörpern um mehrere Procente zu hohe Zahlen und darnach für sich allein, nachdem es im Tiegel stark geglüht war, in einer Verbrennungsröhre bis zum Schmelzen erhitzt reichliche Mengen CO_2 und eine beträchtliche Erhöhung des Gewichts eines mit einem U-förmigen Chlorcalciumrohr verbundenen Kaliapparates. Auch das zu den Verbrennungen von krystallisirtem Hanf- und Kürbiseiweiss von mir benutzte käufliche, aus geschmolzenem Chromat dargestellte Präparat erwies sich nicht frei davon; für sich, nachdem es in vorgeschriebener Weise andauernd stark geglüht worden war, in der Verbrennungsröhre bis zum Schmelzen erhitzt, trübte sich das vorgelegte Barytwasser und bildete sich eine ziemlich dicke Haut eines festen Körpers.

Dass Glühen der Gemenge davon mit organischen Substanzen bis zum Sintern der Masse nicht genügt, um allen Kohlenstoff zu oxydiren, davon überzeugte ich mich durch folgenden Versuch: 100 Grm. ausgeglühtes chromsaures Blei wurden mit 0,6 Grm. Proteinsubstanz gemischt, dann in kleinen Antheilen von etwa 30 Grm. im Tiegel allmählich, bis es zu schmelzen begann, erhitzt, sämmtliche derartig erhitzte Portionen im Mörser zerrieben und gemischt, darauf nochmals in gleicher Weise geglüht und dann zusammen in einer Verbrennungsröhre unter Zuleiten von O-Gas bis zur Schmelzung geglüht, so lange dies absorbirt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufgefangen, und gab der Kaliapparat eine Gewichtszunahme von 0,026 Grm., entsprechend 0,0071 Grm. C.

Ferner wurde die zu zwei Verbrennungen (ohne Sauerstoffzuleitung) gebrauchte Quantität des Chromats für sich in einer Röhre im O-Strome stark, bis zum Schmelzen geglüht; der Kaliapparat zeigte hiernach eine Gewichtszunahme von 0,0067 Grm. = 0,00183 Grm. C, für die Masse zu einer Verbrennung demnach 0,0009 Grm. C, oder bei Anwendung von 0,250 Grm. Substanz zu einer Verbrennung 0,36 pCt. C.

Das Sauerstoffgas wird von dem glühenden chromsauren Blei anfangs so vollständig absorbiert und gebunden, dass nur ab und zu eine Gasblase durch die vorgelegten Apparate hindurchgeht und dauert die Absorption so lange, bis die Masse damit gesättigt ist; in den angegebenen Versuchen war jedesmal mehr als 1 Lit. O-Gas gebunden worden, aber auch ungebrauchtes geschmolzenes Chromat absorbiert nicht unerhebliche Quantitäten, und ersetzt sich dabei der Verlust während der Schmelzung. Zufolge dieses Verhaltens wird es nicht nur vollständig regeneriert, sondern auch gereinigt, insofern Reste kohlenstoffhaltiger Substanzen vollständig oxydirt und entfernt werden, und ist daher besonders tauglich zu C- und H-Bestimmungen in organischen Körpern; daher erscheint es empfehlenswerth, das hierzu zu verwendende chromsaure Blei in allen Fällen vor dem Gebrauch im O-Strome auszuglühen. Da ich seit längerer Zeit schon Verbrennungen von Eiweisskörpern im Schiffchen etc. gemischt mit etwas chromsaurem Blei ausführte, konnte ich durch die Wägungen des damit beschickten Schiffchens vor und nach der Verbrennung vielfach constatiren, dass das Gewicht desselben unverändert blieb — von der Zunahme durch entstandene Schwefelsäure und Aschenbestandtheile abgesehen —, oder auch, wenn nicht regenerirtes, sondern gewöhnliches geschmolzenes Chromat angewendet worden war, etwas zunahm, wie die folgenden Beispiele darthun:

Gewicht des mit chromsaur. Blei beschickten Schiffchens und Glases		
vor	nach d. Verbr.	Zunahme.
15,6814	15,6930	+ 0,0116
15,8819	15,8810	— 0,0009
19,9760	19,9820	+ 0,006
16,0911	16,0990	+ 0,0089
16,1902	16,1938	+ 0,0036
15,2471	15,2502	+ 0,0031
19,7226	19,7274	+ 0,0052
19,9817	19,9817	0
20,5469	20,5470	+ 0,0001