Ueber die Eiweisskörper der Ricinussamen der Proteinkörner, sowie der Krystalloide dieser Samen.

Von

H. Ritthausen.

In der Schrift: Die Eiweisskörper der Getreidearten u. s. w., p. 182—187, (1872 erschienen) habe ich die Ergebnisse einer unvollendet gebliebenen Untersuchung über die Eiweissstoffe der Ricinussamen mitgetheilt. Da diese Samen grosse Mengen der als „Proteinkörner“ und „Krystalloide“ bekannten eiweissreichen Gebilde enthalten, so konnte die Untersuchung gleichzeitig über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Eiweisssubstanzen derselben, über welche bis dahin keine eingehenderen chemisch-analytischen Arbeiten vorlagen, Aufschluss geben und über deren Stellung zu den bis dahin näher untersuchten Körpern aufklären. Dies Ziel war, als die Arbeit abgebrochen werden musste, nicht erreicht; es hatten sich jedoch verschiedene, wie mir scheinen wollte, nicht unwichtige Thatsachen ergeben, die für die Beurtheilung der Körper sowohl, wie für den Gang der späteren Untersuchung von Bedeutung waren und die ich zunächst in Kürze mit den Worten, mit welchen ich sie bezeichnete, wieder anführen will.

Auf Seite 183 hob ich als vorläufiges Resultat bei Untersuchung der Krystalloide hervor:

- 1) „dass die Hauptmasse der Proteinsubstanz in den Krystalloiden nicht Legumin, sondern ein dem Eiweiss oder dem Gluten-Casein des Weizens nahestehender Körper sei;“
- 2) „dass aber ausser diesem noch andre, und zwar sehr leicht lösliche Eiweisskörper darin enthalten seien“.

Ferner fand ich, p. 184 und p. 185, dass die vorläufig als Casein bezeichnete Masse aus der Lösung in Kaliwasser nur unvollständig wieder gefällt werde, in Salzlösungen be-

trächtlich löslich und somit ganz verschieden vom Legumin sei, schloss aber weiter aus der Untersuchung der Cu-Verbindung, auf ein Gemisch von Legumin und Eiweiss oder eines eiweissähnlichen Körpers und fasste das Gesammtergebniss in den Worten zusammen:

„Aus diesen noch sehr ungenügenden Untersuchungen geht mit einiger Sicherheit hervor, dass die Zusammensetzung der Krystalloide im Ricinussamen ziemlich complicirt ist und mindestens 2 verschiedene Proteinkörper, welche mit Legumin und Conglutin nicht identisch sind, darin vorkommen.“

Zu diesen Schlussfolgerungen führten mich nicht nur die Beobachtungen bei Fällung aus schwach alkalischer Lösung durch Säuren (Essigsäure oder Schwefelsäure) und bei Darstellung der Kupfer-Verbindungen, sondern auch die analytischen Ergebnisse der gefällten Substanzen, der Kupferverbindungen und des durch Coagulation aus den Mutterlaugen erhaltenen Produkts. Nachdem ich nun in jüngster Zeit einige N-Bestimmungen, die früher sämmtlich mittelst Natronkalk-Verbrennung ausgeführt wurden, nach Dumas angestellt habe und hierbei zu wesentlich andern Resultaten gekommen bin, so kann die Vermuthung, dass Legumin einer der Bestandtheile der Ricinus-Krystalloide sei, als endgültig beseitigt bezeichnet werden; die sonstigen Schlussfolgerungen finden indess in den nachstehend mitzutheilenden Untersuchungen volle Bestätigung.

Die Analysen hatten bei N-Bestimmung mittelst Natronkalkverbrennung ergeben:

Im Mittel sämmtlicher Analysen und für aschefreie Substanzen

(Asche 2,38=3,23 Proc., Phosphorsäure 1,51—1,85 Proc.)

C = 52,61 Proc. für aschehaltige Substanzen C = 51,26 Proc.

H = 7,05 „ „ „ „ H = 6,87 „

N = 16,93 „ „ „ „ N = 16,73 „

S = 0,96 „ „ „ „ S = 0,93 „

O = 22,45 „ „ „ „ —

wogegen die volumetrische Bestimmung des N 18,00 (Rohprodukt) und 18,11; 18,19 Proc. ergibt.

Beim Studium der Kupfer-Verbindungen erwies sich ein Theil der wie eben angegeben zusammengesetzten Substanz als sehr löslich in Salze enthaltendem Wasser und auch in reinem

Wasser, so dass, je nachdem mit viel oder mit wenig Wasser ausgewaschen war, eine ganz verschiedene Zusammensetzung der in den Niederschlägen enthaltenen Proteinsubstanz, so wie auch eine grössere oder geringere Verminderung der Masse gefunden wurde. Ich theile hier die Zusammensetzung einiger solcher Kupferverbindungen, die kurze Zeit nach Veröffentlichung der a. a. O. mitgetheilten Resultate noch ermittelt worden war, mit, um damit die Richtigkeit der Beobachtungen zu erweisen.

1) Fällung aus der schwach alkalischen Lösung mit essigsaurem Kupfer; Reaction der Fällungsflüssigkeit sehr schwach, jedoch deutlich sauer; Niederschlag filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen, danach mit grossen Mengen Weingeist von 40—50 Proc., zuletzt mit starkem Spiritus, mit absolutem Alkohol und über Schwefelsäure getrocknet. Zur Analyse bei 125° getrocknet.

a) Cu-Verbindung.				b) Aus der Cu-Verbindung berechnete Zusammensetzung der Proteinsubstanz.			
	I.	II.	III.		I.	II.	III.
C	= 41,62.	40,58.	41,61.	C	= 52,30.	52,24.	52,78.
H	= 5,96.	5,60.	5,51.	H	= 7,49.	7,20.	6,99.
N ¹⁾	= 13,41.	13,23.	13,44.	N	= 16,87.	17,03.	16,97.
CuO	= 18,07.	20,18.	19,05.	O	} = 23,34.	23,53.	22,34.
Asche	= 2,44.	2,20.	2,12.	S			
S	= —	—	0,75.				0,92.

Das Gewicht des trocknen Niederschlags entsprach nicht genau, aber annähernd der Menge der angewandten Proteinsubstanz, die sich vermindert hatte.

2) Fällung mit schwefelsaurem Kupfer; Reaction der Fällungsflüssigkeit sehr schwach sauer; Niederschlag mit Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction, wozu grosse Mengen erforderlich waren; hierauf mit Alkohol gewaschen und entwässert, dann über Schwefelsäure getrocknet.

a) Cu-Verbindung.		b) Proteinsubstanz aus der Cu-Verbindung berechnet.	
C	= 41,40.	C	= 51,20.
H	= 5,61.	H	= 6,93.
N	= 13,91.	N	= 17,20.
S	= 0,97.	O	= 23,48.
CuO	= 17,15.	S	= 1,19.
Asche	= 1,99.		

1) Durch Natronkalkverbrennung bestimmt.

Aus der Menge des Cu-Niederschlags berechnete sich ein Verlust an Proteinsubstanz von 40—50 Proc.; es gaben z. B. 100 gr 67 gr der Cu-Verbindung.

Die beträchtliche Abnahme im C-Gehalt der Substanz bei Auswaschen mit viel Wasser (52,61 Proc. zu 51,20, Abnahme: 1,41 Proc.) bewies, dass ein Gemenge vorlag von einem C-reicheren und einem C-ärmeren Proteinkörper.

Eine solche wesentlich C-reichere Substanz wurde beim Erhitzen der bei Fällung des Caseins aus schwach alkalischer Lösung mittelst Säuren verbleibenden Mutterlaugen in namhafter Menge erhalten und deren Zusammensetzung aschefrei gefunden (a. a. O. p. 186).

C = 53,52.	53,11.	} Entspricht nahezu dem Albumin.
H = 7,34.	7,41.	
N = 16,07.	— (volumetrisch best.)	

Da in diesen Mutterlaugen ausser der letzteren Substanz noch sehr erhebliche Mengen Proteinstoffe enthalten sind, die auch durch Coagulation in der Hitze nicht gefällt werden, wohl aber durch Kupfersalze unter Zusatz entsprechender Quantitäten Kalilösung, so geht auch hieraus, wie aus den Beobachtungen beim Wiederauflösen und Fällern der dargestellten Eiweisskörper und bei Darstellung der Cu-Verbindungen ganz klar hervor, dass die Ricinussamen resp. die Krystalloide und Proteinkörner Eiweisskörper in namhafter Quantität enthalten, die in verdünnten Salzlösungen leicht löslich sind, denn in allen Fällungsflüssigkeiten finden sich Salze: Kaliumsulfat, essigsäures Kalium, phosphorsaures Kalium u. s. w. Dasselbe habe ich für die Hülsenfruchtsamen, Lupinen und Mandeln schon längst darge-
gethan ¹⁾).

Auf die so gewonnenen Grundlagen stützen sich die nachfolgenden eingehenden Untersuchungen, bei welchen auch noch die Methoden berücksichtigt sind, welche von Andern zur Untersuchung von Proteinkörpern angewandt wurden, unter Andern von Sachsse und Weyl zur Untersuchung der Krystalloide der Paranusse (Bertholletia).

1) Th. Weyl nimmt in seiner Abhandlung: Hoppe-Seyler, Zeitschrift Bd. I, 72—101 davon freilich keine Notiz; aber es mag sich unter manchen Umständen empfehlen, bereits bekannte oder nachgewiesene Beobachtungen und Thatsachen zu ignoriren.

Beschaffenheit des zur Untersuchung angewandten Materials.

Während ich früher zur Darstellung der Proteinstoffe eine Masse verwandte, die ich beim Absieben der grobgepulverten Pressrückstände von Ricinussamen durch ein feines Drahtsieb gewonnen hatte, diente zu den jetzigen Arbeiten eine Masse, die ich durch Abschlämmen dieses ziemlich feinen Pulvers mit Aether erhielt. Das lockere, voluminöse Pulver wurde mit grossen Mengen Aether, in vielen kleinen Portionen nach einander angewandt, kräftig durchgeschüttelt und das im Aether suspendirte feine weisse Mehl mit dem Aether abgossen, in dem es sich dann rasch zu Boden setzte. Das decantirte Krystalloidmehl (so mag die Masse bezeichnet sein) wurde nach dem Abgiessen des Aethers mit absolutem Alkohol gewaschen und kurze Zeit, um Wasserreste zu entfernen, damit in Berührung gelassen, hiernach über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wobei es als feines weisses Pulver ohne Zusammenhang unter den einzelnen Theilchen verblieb.

Bei der mikroskopischen Untersuchung konnten ausser den theilweise noch sehr gut erhaltenen Krystalloiden, die scheinbar reguläre Formen besaßen und den Proteinkörnern, nur noch Zellenfasern in nicht erheblicher Menge, Schalenreste und eine sehr geringe Menge Oel nachgewiesen werden, womit die chemische Untersuchung vollkommen übereinstimmt.

Das zur Abschlemmung dienende Pulver enthielt nach p. 183 a. a. O. 8,74 Proc. Stickstoff (Natronkalkbest.), einem Gehalt von 48,5 Proc. Proteinsubstanz entsprechend $\left(8,74 \cdot \frac{100}{18}\right)$, 16,48 Proc. Fett und hatte bei der Behandlung mit Kaliwasser 32,0—32,4 Proc. trocknes Casein gegeben; es waren somit ca. 17 Proc. ¹⁾ Proteinstoffe, wovon der in Kaliwasser unlösliche Rückstand geringe Mengen nur enthielt, in der Fällungsflüssigkeit gelöst geblieben.

In dem abgeschlemmten Krystalloidmehl dagegen fanden sich
12,48 Proc. N (Natronkalkbestimmung) für trockne Subst.
13,02 „ N (volumetrische Best.),

1) Oder auf 100 Th. der ursprünglichen Menge Proteinsubstanz:

Gefällt: 66,4 Proc.

Gelöst geblieben: 33,6 „

entsprechend ca. 72 Proc. Proteinsubstanz, 0,43 Proc. Fett, 8,44 Proc. Asche und 16,7 in Kaliwasser unlöslicher Rückstand, grösstentheils aus Fasern und Schalenresten bestehend, jedoch nicht frei von Stickstoff-Verbindungen.

Ich hoffte durch Auskneten dieses, in ein feines Leintuch gebundenen Mehls unter Alkohol den grössten Theil der Fasern u. s. w. abscheiden und eine fast reine Krystalloidmasse darstellen zu können; dies gelang indessen nicht, denn der N-Gehalt hatte sich nur auf 13,59 Proc. (volumetr.) erhöht und liess das Mikroskop noch zahlreiche feine Fasern und Schalenreste erkennen.

Beim Abschlemmen mit Aether war eine bedeutende Menge gröberen Pulvers zurückgeblieben, das noch sehr reich an Proteinsubstanzen, zur Benutzung bei den Untersuchungen aufbewahrt worden ist; obwohl es sich nach mehr als 5jähriger Aufbewahrung sehr wenig von Schimmelpilzen durchzogen erwies, war die zersetzende Wirkung der sehr unerheblichen Pilzvegetation, wie die Versuche und das Mikroskop zeigten, doch von so geringer Bedeutung, dass es bei den Untersuchungen mit verwendet werden konnte. Das Mikroskop liess darin eine grosse Menge anscheinend freier, isolirter Krystalloide von grosser Regelmässigkeit der Form, — dem Ansehen nach Combinationen des regulären Octaëders oder Würfels, — und scharfen Contouren, so dass man wirkliche, vollkommen ausgebildete Krystalle vor sich zu haben glaubte, erkennen¹⁾; in dem Krystalloidmehl waren diese in verhältnissmässig viel geringerer Zahl vorhanden; ebenso zeigte die chemische Untersuchung einen beträchtlich höhern Gehalt an in warmem Wasser, so wie in den Chloriden von Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium löslichen Proteinstoffen. Es enthielt im lufttr. Zustande 10,04 Proc. N (Natronkalkbest.), entsprechend einem Gehalte an Eiweisskörpern (mit 18 Proc. N) = 55,77 Proc. — Bei der Analyse nach I (siehe später) gab es 32,3 Proc. durch Säure aus der Lösung in Kaliwasser, 14,91 Proc. durch Cu-Lösung, im Ganzen 47,21 Proc. gefällte Proteinsubstanz, 28,72 in

1) Alle Proben zeigten, mit einem Tröpfchen Wasser durchrührt, bei 300maliger Vergrösserung grosse Mengen solcher freiliegender Krystalloide; bei Verschiebung des Objektglases zählte ich in dem jedesmaligen Gesichtsfelde ca. 50—150 einzelne Krystalle.

Kaliwasser unlöslichen Rückstand. Nicht fällbare N-Verbindungen enthielt es, als Proteinsubstanz berechnet, demnach ca. 8,5 Proc. Um Missdeutungen zu vermeiden habe ich die daraus dargestellten Substanzen besonders, als von A — R stammend, bezeichnet.

Untersuchungsmethoden.

Die verschiedenen zur Darstellung der Proteinsubstanzen angewandten Verfahren sind folgende:

I. Behandlung des Krystalloidmehl mit Kali-haltigem Wasser mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ —1,5 gr Kalihydrat p. Liter.

II. Behandlung desselben und der Masse A—R mit reinem Wasser von 40—50 ° C.

III. Behandlung mit 10 proc. Kochsalzlösung.

IV. Behandlung mit SO_4H_2 -haltigem Wasser und nachfolgender Extraction des Rückstandes mit Kali-Wasser.

V. Qualitative Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Salzlösungen und Säure-haltiger Wässer auf Krystalloidmehl und die Masse A—R.

I. In Kali-haltigem Wasser lösliche und durch Säuren fällbare Eiweisskörper des Krystalloidmehls.

Da ich zur Gewinnung der Proteinstoffe aus Hülsenfrucht- und Oelsamen theilweise dies Kali-haltige Wasser als Lösungsmittel anwandte, so stelle ich die Untersuchung über die damit dargestellten Körper voran.

Wird Krystalloidmehl mit Kaliwasser, etwa 5 Proc. der angewandten Substanz an KHO bei der Verdünnung von 1 gr per Liter enthaltend, übergossen, so wird bei gutem Durchrühren der grösste Theil der Substanz in kürzester Zeit gelöst; es entsteht eine bräunlich gelbe, durch unlösliche Bestandtheile stark getrübbte Lösung, die sich allmählig unter Abscheidung des Ungelösten als voluminöse Masse beinahe vollständig klärt, so dass sie nach etwa 8 bis 12 Stunden abgehoben und gefällt werden kann, der Rückstand wird filtrirt und ausgewaschen. Derselbe beträgt, zuletzt mit Spiritus gewaschen und dann über SO_4H_2 getrocknet, 16—18 Proc. vom Gewicht der angewandten Substanz. Filtriren der frisch bereiteten trüben Lösung ergiebt sofort eine völlig klare Flüssigkeit; da die Filtration aber schon nach wenigen Stunden fast ganz aufhört, so

müssen die Filter öfters erneuert, und die verbrauchten, bei quantitativen Versuchen — für sich ausgewaschen werden. Die für diese Operationen geeigneten Temperaturen sind 5–8° C.

Die Lösungen werden mit verdünnter Essigsäure, am besten Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei sich grosse Massen dichter käsiger und schnell zu Boden sinkender Flocken abscheiden. Der leicht zu filtrierende Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit grossen Mengen Spiritus von 70–80 Proc. gewaschen, hierauf die Masse in der Flasche mit absolutem Alkohol, Aether, zuletzt wieder mit Alkohol behandelt, dann über SO_4H_2 getrocknet.

Es verbleibt eine weisse etwas voluminöse und lockere in alkalischem Wasser leicht und klar lösliche pulvrige Substanz. Wasserhaltig getrocknet entstehen dagegen gelbbräunliche, hornartige, zähe, schwer zu pulvernde Stücke. Für analytische Zwecke ist es vorthellhaft, die Masse nach Behandlung mit Aether mit wässrigem Weingeist befeuchtet über SO_4H_2 zu trocknen, um sie als dichte zusammengesinterte, hornartig durchscheinende, gelblich-weisse Substanz zu erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind in allen Fällen dieselben.

Zur Ermittlung der Menge dieser Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1.	2.	3.	
20 gr	40 gr	40 gr	Krystalloidmehl. (lufttrocken.)
8,84 „	17,85 „	17,27 „	Gefällte Substanz. „
44,2 Proc.	44,6 Proc.	43,1 Proc.	in Procenten.

(Nahezu dieselben Mengen auf Trockensubstanz berechnet ¹⁾.)

Im Mittel demnach wurden 44 Proc. des Rohmaterials an Protein-substanz erhalten. Da dieses trocken nach der N-Analyse ca. 72 Proc. Eiweisskörper $\left(13,59 \cdot \frac{100}{18}\right)$ enthalten soll, so giebt dies Verfahren von 100 Proteinsubstanz nur 61 Proc. und bleiben 39 Proc. in der Fällungsflüssigkeit gelöst.

Zusammensetzung der gefällten Substanz (bei 130° getr.)

(s = Substanz; V = abgelesenes Vol. N-gas; t = Temperatur; B = Ba-

1) Krystalloidmehl 8,1 Proc., gefällte Substanz 8,4 Proc. Gewichtsverlust bei 125°.

rometerstand in mm; v = corrig. Vol. N; m = Menge des N. in Grm.; P = Procenle N).

	1.	2.	3.	4.		1.	2.	3.	4.
s	= 0,2104.	0,2375.	0,2122.	0,2083.					
CO ₂	= 0,3953.	0,4453.	0,3979.	0,3939.	C	= 51,24.	51,14.	51,14.	51,14 Proc.
H ₂ O	= 0,1321.	0,1443.	0,1360.	0,1277.	H	= 6,97.	6,75.	7,12.	6,91 „

N-Bestimmungen.

(Sämmtlich verschiedene Präparate.)

	1.	2.	3.
s	= 0,320	0,2095	0,2248
V	= 49,2 ccm	32,2 ccm	34,70 ccm
t	= 15,0°	14,8°	15,6°
B	= 761,5	759,8	758,0
v	= 45,76	30,03	32,17
m	= 0,05747	0,03772	0,040405
p	= 17,96 Proc.	18,00 Proc.	17,97 Proc.

S-Bestimmung.

s = 0,6956; BaSO₄ = 0,0463; S = 0,0064 = 0,92 Proc.

Asche-Bestimmungen.

s = 0,6070; Asche: 0,0058 = 0,955 Proc.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

	Aschefrei.
C = 51,17.	51,66 Proc.
H = 6,91.	6,97 „
N = 17,98.	18,15 „
S = 0,92.	0,93 „
	O = 22,29 „

Es wurde ferner eine Proteinsubstanz auf ihren Stickstoff-Gehalt untersucht, die statt durch Schwefelsäure mit Kohlensäure gefällt war, und gefunden in 100 Theilen trockner Substanz Stickstoff:

s = 0,4078; V = 64,00 ccm; t = 18,7°; B = 757,0; v = 58,16; m = 0,07305; p = 17,937 Proc.

Da nun 0,51 Proc. Asche gefunden wurden, so ist der Gehalt an N für aschefreie Substanz = 18,03 Proc.

Bei dieser Fällung mit CO₂ geben:

1,7525 gr Krystallidenmehl 0,7014 lufttr. Subst. = 40,2 Proc.

5,00 „ „ 2,003 „ „ = 40,0 „

Auch eine durch Essigsäure bewirkte Fällung wurde auf C- und H-Gehalt untersucht und gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel.	1.	2.	3.	Mittel.
C	= 51,44.	51,15.	51,19.	51,26.	52,30.	52,01.	52,01.	52,12.
H	= 6,84.	7,04.	6,80.	6,89.	6,95.	7,19.	6,95.	7,03.

Asche = 1,66 Proc.

Die Fällung mit Essigsäure, welche immer nur mit wenig Wasser, dagegen mit grossen Mengen Weingeist gewaschen wurde, ist sonach reicher an C und da an Menge auch etwas mehr, als bei der Fällung mit Schwefelsäure gewonnen wird, weniger rein.

Bei der Auflösung des Krystalloids in Kali-haltigem Wasser wurde nur ein einziges Mal, als die Lösung vom Abend bis zum Morgen bei 8° R. zur Klärung stehen blieb, beim Oeffnen des Gefässes NH₃-Geruch beobachtet; da aber die gefällte Substanz dieselbe Menge N enthielt (s. oben N-Best., Analyse 2), als die übrigen, so ist sicher, dass dies NH₃ nicht der durch Säuren fällbaren Substanz angehörte, sondern den gelöst gebliebenen Eiweisskörpern, oder NH₃-Verbindungen, die in den Krystalloiden enthalten zu sein scheinen. Geruch nach SH₂ wurde bei der Fällung einmal nur wahrgenommen und liess sich auch in diesem Falle beweisen, dass die gefällte Substanz intakt geblieben war.

Untersuchungen über die in den Fällungsflüssigkeiten enthaltenen Substanzen.

Diese Flüssigkeiten (einschliesslich der Waschwässer), welche an Salzen ausser eines Theils der in dem Krystalloidsmehl enthaltenen Salze, auch die den angewandten Mengen KHO und SO₄H₂-oder Essigsäure entsprechende Quantität Kalisalze enthalten, geben beim Erhitzen bis nahe zum Kochen ein beträchtliches Coagulum; eine Analyse dieser Masse theilte ich oben (p. 18) mit. Um dies Erhitzen zu vermeiden, fällte ich die Proteinsubstanzen mittelst CuSO₄ unter Zusatz von dem Cu-Salz entsprechenden Mengen Kalilösung aus, filtrirte den Niederschlag, wusch ihn mit viel Weingeist, behandelte ihn darnach in Flaschen mit grösseren Portionen absoluten Alkohol, und trocknete zuletzt über SO₄H₂.

Die Quantität des Cu-Niederschlags betrug (lufttrocken):

Von 20 gr	Von 40 gr Krystalloidsmehl.
6,349 „	13,076 „
31,7 Proc.	32,6 Proc.

und wurde darin gefunden 13,74 Proc. Wasser (und Alkohol) und für die getrocknete Substanz 36,28 Proc. CuO und Asche, woraus sich an gefällter organischer Substanz berechnet:

org. Substanz 3,49 gr 7,19 gr
17,4 Pre. 17,9 Pre.

Die C- und H-Bestimmung in dieser Masse ergab für die organische Substanz:

$$C = 46,55 \text{ Pre.}$$

$$H = 6,06 \text{ „}$$

Aus dieser Cu-Fällung versuchte ich, nachdem sie zu feinem Pulver zerrieben, in sehr verdünnter Kalilauge wieder gelöst und wobei eine etwas trübe, nicht filtrirbare Lösung entstanden war, durch Zusatz von zur Lostrennung des Cu genügenden Mengen verdünnter Schwefelsäure reine Proteinsubstanz zu fällen, was auch theilweise gelang, jedoch bei der grossen Löslichkeit der vorhandenen Eiweisskörper in schwefelsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure unter grossem Verlust. Ich erhielt einen voluminösen, flockigen weissen Niederschlag, der mit Wasser, Alkohol u. s. w. gewaschen und getrocknet (über (SO_4H_2)), ein weisses flockiges voluminöses Pulver bildete. 9,53 gr des Cu-Niederschlags gaben hiervon 2,046 gr, also 21,4 Pre., von der organischen Substanz (4,76 gr) = 100, (bei einem Gehalt der Cu-Verbindung von zusammen 50,02 Pre. CuO, Asche und Wasser) = 43 Pre., sodass 57 Pre. gelöst blieben. Ihre Zusammensetzung fand ich in Bezug auf C- und N-Gehalt (C mit chromsaurem Blei, N nach Dumas bestimmt) nach Trocknung bei 130° und nach Abrechnung von 2,80 Pre. Asche

$$\left. \begin{array}{l} N = 16,53 \text{ Pre.} \\ C = 53,82 \text{ „} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(Nahezu die Zusammen-} \\ \text{setzung des Glutenfibrins.)} \end{array}$$

Einige andre bei den ersten Untersuchungen schon dargestellte und in grösserer Menge erhaltene Niederschläge (s. „Die Eiweisskörper“ p. 186) hatten bei damals schon ausgeführten Analysen gegeben (N mit Natronkalkverbrennung bestimmt);

1. Cu-Verbindungen.

2. Daraus berechnete org. Subst.:

	a.	b.		a.	b.
C =	41,43.	37,04.		50,62.	48,23.
H =	5,64.	5,12.		6,89.	6,67.
N =	13,32.	12,64.		16,27.	16,45.
CuO u. Asche =	18,16.	23,16.		O + S = 26,22.	28,65.

b war, nachdem ich das beim Erhitzen entstandene Coagulum abfiltrirt und das Filtrat davon bis zu kleinen Volumen eingedampft hatte, durch $CuSO_4$ und KHO gefällt worden.

Es geht aus diesen Untersuchungen unzweifelhaft hervor:

1. dass in der Fällungsflüssigkeit erhebliche Mengen von Eiweisskörpern enthalten sind;
2. dass diese durch Kupfersalze gefällt werden;
3. dass etwa 17,5 Proc., jedoch gemengt mit anderen Stoffen gefällt werden;
4. dass demnach von den N-haltigen, als Proteinstoffe mit 18 Proc. N berechneten 72 Proc. Substanzen, 44 Proc. durch Säuren, ca. 17,0 Proc. durch Kupfersalze gefällt werden, während 11 Proc. noch gelöst bleiben;
5. dass die durch Cu-Salze fällbaren Eiweisssubstanzen eine **grosse Löslichkeit in Salzlösungen**, schwefelsaurem und essigsaurem Kalium, angesäuertem und alkalischem, sowie auch reinem Wasser besitzen;
6. dass, da die Cu-Fällungen nicht reine Proteinsubstanz enthalten, auch die Zusammensetzung dieser letztern nicht genau festzustellen ist.

Die Cu-Fällungen verhalten sich übrigens genau so, wie die Cu-Verbindungen reiner Proteinkörper.

Untersuchung des Filtrats der Cu-Niederschläge.

Da die in Lösung verbliebenen N-Verbindungen nicht der Classe der Eiweisskörper, welche stets bis auf verschwindend kleine Mengen durch Cu-Salz und Kali gefällt werden, angehören können, so musste versucht werden, die Natur derselben einigermaassen zu bestimmen, zugleich auch die Art der N-freien Bestandtheile der Ricinus-Krystalloide im Allgemeinen festzustellen.

Die nachfolgenden Angaben beruhen allein auf qualitativen Untersuchungen und ist in Folge dessen die Aufgabe als nicht vollständig gelöst zu betrachten.

Wird das Filtrat, das trotz schwach saurer Reaction wenig bläuliche Färbung zeigt, bis nahe zur Trockne im Wasserbade eingedampft, so tritt eine theilweise Reduction des nur in geringer Menge vorhandenen CuO ein und färbt sich der Rückstand gelb oder auch schmutzig grün. Wird dieser hierauf mit starkem Weingeist in der Wärme ausgezogen, so löst sich eine beträchtliche Menge Substanz unter bläulicher Färbung auf und verbleibt dieselbe nach Verdunstung des Weingeistes als gummiartige, auch nach langem Stehen über SO_4H_2 nicht erhärtende zähe Masse von schmutzig grüner Färbung (zufolge des Gehalts an Cu).

Dieser Rückstand, leicht löslich in Wasser und Weingeist, giebt:

1. mit Kalilauge gekocht NH_3 , ebenso
2. beim Glühen mit Natronkalk und in reichlicher Menge;
3. nach vorausgegangenem Kochen mit verdünnter SH_2O_4 die Trommer'sche Zuckerreaction, die ohne Säure nicht, oder erst nach längerem Kochen eintritt;
4. mit Cu-Lösung und Kali entsteht eine tief blaue klare Lösung;
5. Niederschläge entstehen nur mit ammoniakalischer Bleilösung und Quecksilberoxydnitrat.

Diese Reactionen lassen auf das Vorhandensein eines den Glycosiden ähnlichen Körpers, oder auf ein Gemenge einer Amid ähnlichen Substanz mit einem löslichen Kohlenhydrat schliessen. Krystallisation konnte ich nie beobachten, ebensowenig als die Ausscheidung einer krystallisirten Substanz aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung. Leider ist mir eine etwas grössere Menge der Masse, ausreichend zu quantitativen Bestimmungen durch Unfall verloren gegangen.

Das rückständige Kaliumsulfat hinterlässt beim Auflösen geringe Mengen zäh flockiger Substanz; es entwickelt mit Alkalihydratlösung Ammoniak und enthält organische Stoffe, die sich als untrennbar vom Sulfat erwiesen.

Erwähnenswerth scheint mir noch, dass sich beim Verdampfen des Filtrats allmählig eine krystallinische Cu-Verbindung in geringer Menge zu Boden setzt und durch rechtzeitiges Abgiessen des Gelösten für sich gewonnen werden kann. Mit Natronkalk gemischt erhitzt, giebt sie Ammoniak, sie verbrennt auf Platinblech unter starkem Erglühen und lässt CuO als Rückstand. Näheres zu ermitteln war unmöglich.

Ähnliche Resultate erhielt ich bei Untersuchung eines von der Fällung des Caseins aus der Lösung von 5 gr Krystalloidmehl mit CO_2 gewonnenen Filtrats, das mit SO_4H_2 angesäuert worden war. Beim Eindampfen schied sich ziemlich viel flockige Protein-substanz ab (nach Gewicht nicht bestimmt); die davon filtrirte Flüssigkeit wurde concentrirt, mit Weingeist versetzt und längere Zeit zur Abscheidung des Kalisalzes damit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach Entfernung der Lösung, mit noch mehreren Portionen Weingeist extrahirt, dann die gesammte Flüs-

sigkeit mit absolutem Alkohol versetzt, welcher eine grössere Menge Substanz in dichten Flocken fällte. Das Gewicht derselben betrug 1,2 gr lufttrocken und gab sie bei einem Gehalt an Feuchtigkeit von 8,08 Proc., an Asche 28,00 Proc. (schwefels. Kalium), 10,31 Proc. N, aschefrei und trocken: 16,13 Proc. N. Die Menge dieser in Weingeist löslichen Proteinsubstanz von 5 gr Krystalloidmehl betrug hiernach 0,743 gr = 14,8 Proc.

Da eine wässrige Lösung hiervon sämtliche Eiweissreactionen gab, so ist hiermit wohl der Beweis geliefert, dass im Ricin.-Krystalloidmehl in Weingeist leicht lösliche Porteingkörper in nicht unbedeutender Menge vorkommen; ich bezeichnete diese als Kleber-Proteinstoffe oder Glutensubstanzen (wofür die Bezeichnung **Glutenide** gewählt werden könnte).

Die vor der Fällung filtrirte Lösung liess nach dem Verdampfen einen Rückstand, der sich ganz wie der oben besprochene verhielt, nur dass er kupferfrei war.

II. Die in Wasser löslichen, so wie die Eiweisskörper des in Wasser unlöslichen Rückstandes.

R. Sachsse¹⁾ wandte zur Darstellung der Proteinsubstanzen der Krystalloide von Parantüssen die von Maschke zuerst versuchte Methode: Extraction mit Wasser von 40—50 °C. an und erhielt bei geeigneter Behandlung der Lösung eine in Form von Scheibchen sich ausscheidende Proteinsubstanz von der Zusammensetzung:

C = 51,00; H = 7,25; N = 18,06; O = 21,51; P₂O₅ = 0,82;
S = 1,36.

Ich erzielte bei dieser Behandlungsweise nicht sehr befriedigende Resultate, da sich beim Einleiten von CO₂ in die Lösung nur geringe Mengen Proteinsubstanz und in unreinem Zustande abschieden, zum grösseren Theil gelöst blieben. Bessere Resultate ergaben sich bei Anwendung des oben erwähnten Abschleimmrückstandes A—R. Eine sehr viel grössere Menge der Eiweisskörper des Krystalloidmehls bleibt, in Kaliumwasser leicht löslich, im Rückstande der Behandlung mit Wasser.

Dass die Menge des aus der warmen wässrigen Lösung des

1) R. Sachsse, Die Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen Leipzig bei Voss 1877. p. 315—316.

Krystalloidmehls durch CO_2 gefällten Proteinkörpers so gering war (2,5—3,2 Proc.), lässt sich auf verschiedene Weise erklären. Zuerst könnte als Grund hierfür angesehen werden, dass ich, um die in Wasser löslichen Substanzen möglichst vollständig zu entfernen, viel mehr Wasser, als Sachsse und Maschke anwandte, mithin sehr verdünnte Lösungen erhalten wurden; es ergab auch die von der CO_2 -Fällung filtrirte klare Flüssigkeit mit Cu-Lösung und Kali erhebliche Niederschläge von Eiweiss-Kupferverbindungen.

Da das Krystalloid-haltige Material nicht von ganz frischen Samen, sondern von einem Pressrückstande stammte und es mit grossen Mengen Aether und zuletzt mit nicht grossen Mengen und nur für kurze Zeit mit absolutem Alkohol behandelt war, so könnte die geringe Löslichkeit der Eiweisssubstanzen durch theilweise Umwandlung in die coagulirte Modification herbeigeführt worden sein; dagegen spricht nur der Umstand, dass die Proteinstoffe des Rohmaterials und des mit Wasser erschöpften Rückstandes sich leicht und fast vollständig in Kaliwasser lösen und Alkohol nach den Beobachtungen von Pfeffer ¹⁾ bei Ricin-Krystalloiden erst nach mehrwöchentlicher Berührung coagulirend wirkt.

Sonach kann auch angenommen werden, dass die Ricin-Krystalloide nicht von derselben Beschaffenheit und Zusammensetzung sind, wie die der Paranuss.

Die Untersuchung des an Krystalloiden sehr viel reicheren Abschleimmrückstandes A—R, welcher eine sehr viel bessere Ausbeute an in Wasser oder Alkalichloriden löslicher und durch CO_2 daraus fällbarer Substanz gab, beweist indessen, dass die Krystalloide des Krystalloidmehls durch Umhüllung von in Wasser überhaupt unlöslicher Proteinsubstanz vor der lösenden Wirkung des Wassers geschützt wurden.

A. Die löslichen Substanzen des Krystalloidmehls.

Nach etwa 1 stündigem Digeriren bei 40°C . wurde durch den Warmwassertrichter filtrirt, das Filtrat sogleich mit CO_2 gefällt, der Niederschlag nach dem Abhitzen, nachdem die überstehende Flüssigkeit mittelst Heber abgezogen war, filtrirt, mit wenig Wasser, dann Alkohol und Aether gewaschen und hiernach über SO_4H_2 getrocknet.

1) Pringsheim, Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik VIII; p. 453.

Er bildete eine weisse, bröckliche, körnige Masse, der ähnlich, die durch Wasser und CO_2 aus Kochsalzlösung gefällt wird.

Es gaben

- 1) 20 gr m. zusammen $1\frac{1}{2}$ Lit. Wasser digerirt 0,652 gr Subst. = 3,26 Proc.
 2) 20,, „ 400 ccm Wasser 0,492 „ „ = 2,46 „

Die Analyse der Fällung beschränkte sich auf eine Bestimmung des N für bei 130° getr. Subst.:

$$s = 0,2375; \quad V = 34,9; \quad t = 19,2; \quad B = 764,5; \quad v = 32,09; \quad m = 0,040205; \\ p = 16,93 \text{ Proc.}$$

Sonach schien es, da die Substanz ziemlich unrein war, nicht von Bedeutung, grössere Mengen davon zu weiteren Analysen darzustellen.

Ausserdem wurden bei 1 durch Zusatz von 40 ccm Kupferlösung allein (0,8 gr CuO enthaltend) gefällt: 1,301 gr, hiernach unter Zusatz von entsprechenden Mengen Kalilauge 3,689 gr Cu-Verbindung. Diese Niederschläge enthielten reichliche Quantitäten Proteinsubstanz, doch sind specielle Analysen nicht ausgeführt worden. Sie gaben beim Trocknen 13,0 Proc. Verlust; der CuO-Gehalt betrug für die gesammte Menge 0,8 gr; für beide Niederschläge berechnen sich daher 3,54 Proc. organische Substanz, grösstentheils Proteinsubstanz = 17,7 Proc.

Das eingedampfte Filtrat dieser Cu-Niederschläge gab dieselben Reactionen, wie die gleichen Abdampfrückstände unter I.

B. Die löslichen Substanzen der Masse A — R.

65 gr gaben mit ca. 1,2 Liter Wasser 6,72 getrocknete Substanz = 10,3 Proc.

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

	1.	2.		1.	2.	Mittel.
s	= 0,2086.	0,1936.	C	= 51,87.	51,58.	51,72.
CO_2	= 0,3967.	0,3663.	H	= 6,72.	6,61.	6,66.
H_2O	= 0,1261.	0,1152.				
Asche	= 0,0025.	0,0022.				

N-Bestimmung.

	1.	2.
s	= 0,3206.	0,3025.
V	= 48,7 ccm.	45,95.
t	= 15,6 °.	16,3 °.
B	= 759,2.	766,0.
v	= 45,02.	42,77.
m	= 0,05655.	0,05369.

	1.	2.	Mittel.
p	= 17,63.	17,75 Pre.	17,69 Pre.

S-Bestimmung.

s = 0,7605; BaSO₄ = 0,0585; S = 0,00803 = 1,057 Pre.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

	Aschefrei.	Substanz aus Bertholletia. (Sachsse.)
C	= 51,72.	52,34.
H	= 6,66.	6,74.
N	= 17,69.	17,90.
S	= 1,06.	1,07.
Asche	= 1,19.	O = 21,95.

Von der Zusammensetzung einer gleichen Substanz aus Bertholletia-Krystalloiden, nach der Analyse von Sachsse, weicht diese bedeutend ab, jedenfalls in Folge geringerer Reinheit.

Aus der Lösung in Kaliwasser wird die Substanz durch Säuren in sehr voluminösen Flocken unvollständig gefällt, bei einigem Ueberschuss an Säure, Schwefelsäure oder Essigsäure aber grösstentheils wieder gelöst. Mit Cu-Salz entstehen dieselben Fällungen, die Lösungen andrer Proteinstoffe geben.

C. Die Proteinsubstanz der unlöslichen Rückstände von A und B.

Dieselbe wurde durch Kaliwasser, worin sie sich leicht, fast augenblicklich und vollständig löst, von den Schalenresten und Fasern getrennt, in derselben Weise, wie unter I angegeben ist und auch in derselben Weise behandelt.

Wasserhaltig und getrocknet gleicht sie ganz und gar der nach I. dargestellten Substanz.

Z u s a m m e n s e t z u n g.

a) Aus Krystalloidmehl.

C- und H-Bestimmung.

	1.	2.	3.	4.	5.
s	= 0,4813.	0,2344.	0,2222.	0,2623.	0,1773.
CO ₂	= 0,8980.	0,4390.	0,4140.	0,4922.	0,3304.
H ₂ O	= 0,2861.	0,1455.	0,1398.	—	0,1081.
Asche	= 0,0061.	0,0020.	0,0024.	0,0029.	—

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
C	= 50,89.	51,08.	50,81.	51,18.	50,90.	50,97.
H	= (6,69?)	6,89.	6,99.	—	(6,77?)	6,94.
Asche	= 1,27.	0,85.	1,08.	1,10.	—	1,08.

N-Bestimmung.

	1.	2.
s	= 0,3866.	0,3094.
V	= 61,0.	49,0.
t	= 18,5.	18,4.
B	= 749,5.	749,0.
v	= 54,92.	44,11.
m	= 0,06898.	0,05540.

	1.	2.	Mittel.
p	= 17,84.	17,906.	17,87 Pre.

S-Bestimmung.

s = 0,7581; BaSO₄ = 0,042; S = 0,00576 = 0,76 Pre.

Aschebest. s = 0,5772; Asche = 0,0056 = 0,97 Pre.

Hieraus ergibt sich:

	Aschefrei.
C	= 50,97.
H	= 6,94.
N	= 17,87.
S	= 0,76.
Asche	= 1,025.
	O = 22,65.

b) Aus dem Abschleppungsrückstande A—R.

C-Bestimmung.

	1.	2.	3.		1.	2.	3.	Mittel.
s	= 0,2539.	0,2043.	0,1774.	C	= 50,86.	51,22.	51,026.	51,036.
CO ₂	= 0,4735.	0,3837.	0,3319.	H	= (6,68?)	(6,67?)	6,95.	6,94.
H ₂ O	= 0,1527.	0,1238.	0,1113.					

N-Bestimmung.

s = 0,2965; V = 46,8; t = 19,4; B = 760; v = 42,56; m = 0,05346;

p = 18,03 Pre.

S-Bestimmung.

s = 0,7044; BaSO₄ = 0,045; S = 0,00615 = 0,87 Pre.

Asche-Bestimmung.

s = 0,5038; Asche = 0,0033 = 0,65 Pre.

Die Zusammensetzung ist also:

	Aschefrei.
C	= 51,036.
H	= 6,94.
N	= 18,03.
S	= 0,87.
Asche	= 0,65.
	O = 22,63.

ebenso setzt sich die durch Wasser und CO_2 gefällte Substanz langsam nur vollständig ab, so dass ich bei den meisten Versuchen vom Abend bis zum Morgen stehen lassen musste. Die äusserst feinkörnige Fällung filtrirt anfänglich trübe.

Trocknet man die Fällung wasserhaltig, oder mit wässrigem Spiritus übergossen über SO_4H_2 , so bleibt sie als gelblich-, oder grauweiss-hornartiger, durchscheinender, etwas spröder Rückstand ohne jegliche Structur.

In der Salzmutterlauge sind erhebliche Mengen Eiweisssubstanz gelöst, die ich durch Cu-Salz und Kali ausfällte. Im Extractionsrückstande bleiben ebenso grosse Mengen Eiweisskörper zurück, die ich dann durch Behandlung mit Kaliwasser vollständig gewann.

A. Die aus NaCl-Lösung gefällte Substanz.

a) Krystalloidmehl.

13 gr gaben 1,195 gr SO_3 -trockne Substanz. = 9,2 Pre.

10 „ „ 0,993 „ „ „ „ = 9,93 „

10 „ mit 125 cem NaCl-Lösung nach und nach behandelt, 110 cem abfiltrirte Flüssigkeit mit 600 cem Wasser verdünnt, gaben 0,5 gr Substanz.

20 „ mit 200 cem NaCl-Lösung in der Kälte digerirt, 120 cem abfiltrirt; Rückstand mit 200 cem Kochsalzlösung gewaschen, Filtrat 220 cem; zu 340 cem Filtrat $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser; gab, 1,77 gr = 8,85 Pre.

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

	1.	2.		1.	2.	Mittel.
s	= 0,2395.	0,2060.		C = 51,52.	51,70.	51,61.
CO_2	= 0,4521.	0,3905.		H = 6,78.	6,75.	6,77.
H_2O	= 0,1461.	0,1253.				

N-Bestimmung.

	1.	2.	3.	4.		1.	2.	3.	4.
s	= 0,2188.	0,2606.	0,292.	0,247.					
V	= 35,2 cem.	41,95.	46,8.	39,5.					
t	= 15,4°.	18,0°.	19,5°.	20,4°.	p	= 18,81.	18,54.	18,37.	18,36.
B	= 760,5.	763,0.	763,0.	767,5.	Mittel	(unter Ausschluss von 1).			
v	= 32,77.	38,47.	42,71.	36,11.	p	= 18,42 Pre.			
m	= 0,4116.	0,04832.	0,05364.	0,04535.					

Asche-Bestimmung.

s = 0,4108; Asche = 0,0035 = 0,85 Pre.

S-Bestimmung.

s = 0,6497; BaSO_4 = 0,045; S = 0,00617 = 0,95 Pre.

Zusammensetzung gefunden.

		Aschefrei.
C	= 51,61.	52,05.
H	= 6,77.	6,83.
N	= 18,42.	18,57.
S	= 0,95.	0,96.
Asche	= 0,85.	O = 21,59.

b) Abschleimmungs-Rückstand A—R.

N-Bestimmung.

	1.	2.			
s	= 0,3032.	0,2026.			
V	= 47,5 ccm.	31,7.			
t	= 15,5°.	15,5°.	1.	2.	Mittel.
B	= 764,5.	763.	p = 18,34.	18,36.	18,35.
v	= 44,29.	29,62.			Aschefrei.
m	= 0,05563.	0,03720.			18,43.

Aschebestimmung.

s = 0,568; Asche = 0,0026 = 0,46 Proc.

Demnach ist der N-Gehalt fast genau derselbe wie der der vorigen Substanz.

C- und H-Bestimmung. Hierzu ein andres gleiches Präparat aus dieser Masse; 1—3 im Platinschiffchen im Luft- und Sauerstoffstrome, 4—6 mit chromsaurem Blei verbrannt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
s	= 0,2775.	0,2232.	0,2603.	0,2626.	0,2854.	0,2797.	
CO ₂	= 0,5210.	0,4186.	0,4858.	0,4904.	0,5337.	0,5268.	
H ₂ O	= 0,1742.	0,1358.	0,1692.	—	—	0,1747.	Mittel von
Asche	= —	—	0,0008.	—	—	—	1, 2, 5 u. 6.
C	= 51,21 %.	51,15 %.	50,9 %.	50,93 %.	51,03 %.	51,36 %.	51,19 %.
H	= 6,97 „	6,76 „	7,22 „	—	—	6,94 „	6,89 „
Asche	= —	—	0,30 „	—	—	—	0,30 „

S-Bestimmung.

s = 0,8444 gr; BaSO₄ = 0,0600; S = 0,00823 = 0,97 Proc.

Asche-Bestimmung.

s = 0,5770 gr; Asche 0,0014 = 0,24 Proc.

Die Zusammensetzung ist:

		Aschefrei.
C	= 51,19	= 51,31.
H	= 6,98	= 6,90.
N	= 18,35	= 18,43.
S	= 0,97	= 0,97.
O	= —	= 22,39.
Asche	= 0,24.	

(do. Subst. zur N-Best.) = 0,46.

Eine kleine Quantität dieses Körpers wurde in Kaliwasser gelöst und daraus durch SO_3 gefällt; es wurde nun folgende Zusammensetzung gefunden:

C- und H-Best. (1 im Platinschiffchen und O-strome, 2 mit chroms. Blei verbrannt).

1.	2.	1.	2.	Mittel.	Aschefrei.
s = 0,2677.	0,2271.	C = 50,86.	50,99.	50,92.	51,18.
CO_2 = 0,4992.	0,4246.	H = 6,79.	7,09.	6,94.	6,96.
H_2O = 0,1636.	0,1450.	Asche = 0,52.	—	0,52.	—
Asche = 0,0014.	—			S = 1,10.	1,10.

S-Bestimmung.

s = 0,7737; BaSO_4 = 0,063; S = 0,00864 = 1,10 Proc.

N-Bestimmung nicht ausgeführt.

Bei verschiedenen Bestimmungen der Menge des aus der Masse A—R auf diese Weise erhaltenen Körpers ergab sich

- 1) von 20 gr — 3,642 gr = 18,2 Proc.
- 2) „ 20 „ — 1,82 „ = 14,1 „
- 3) „ 50 „ — 7,65 „ = 15,3 „

Bei 1 und 2 wurde auf je 20 gr A—R im Ganzen 350 ccm 10 pro. Kochsalzlösung verwandt und 300 ccm filtrirte Flüssigkeit erhalten, die dann mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt worden ist; in 3 wurden auf 50 gr, im Ganzen 500 ccm Kochsalzlösung verwandt und 450 Filtrat erhalten.

Die gefällte Substanz erwies sich beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter, nachdem das Kochsalz grösstentheils entfernt war, als so löslich in Wasser, dass in 2 und 3 bedeutende Verluste eintraten; das Waschwasser schied, in Salzhaltige Flüssigkeit tropfend, eine Masse weissflockiger Substanz wieder ab.

Die Ausbeute war also beinahe doppelt so gross als bei Krystalloidmehl.

A—R.

Krystalloidmehl.

18,2 Proc.

9,93 Proc.

Aber auch in der Zusammensetzung der Substanzen beider Materialien zeigt sich ein wesentlicher Unterschied,

A—R.	Krystalloidmehl.
C = 51,31.	52,05. $\pm$ = 0,71.
H = 6,90.	6,83.
N = 18,43.	18,57. $\pm$ = 0,14.
S = 0,97.	0,96.
O = 22,39.	21,59.
Asche = 0,24.	0,85.

und darf aus der Differenz namentlich im Gehalt an C geschlossen werden, dass die Krystalloidreiche Masse A—R einen reinern Körper liefert, als das an Proteinkörnern und Globoiden reiche Krystalloidmehl.

Durch Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Säure aus dieser Lösung wird, wie die obige Analyse zeigt, die Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich geändert.

Zur Charakteristik der Substanz führe ich nur an:

- 1) dass sie frisch gefällt in warmem und in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich ist, nach Behandlung mit Alkohol und Aether unlöslich;
- 2) dass sie frisch gefällt sich in NaCl-Flüssigkeit wieder völlig löst, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether nur theilweise;
- 3) dass sie von Kaliwasser leicht und vollständig klar gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren in sehr voluminösen, losen, langsam sich absetzenden Flocken unvollständig nur gefällt wird;
- 4) dass bei Ueberschuss von Säure in 3 keine Fällung, sondern eine weisslich trübe Flüssigkeit entsteht.

Wird die Zusammensetzung mit der von Weyl aus Bertholletia-Nüssen dargestellten Substanz verglichen:

	Ricinus.	Bertholletia.
A—R.	Krystalloidmehl.	
C = 51,21.	52,05.	52,43.
H = 6,90.	6,83.	7,12.
N = 18,43.	18,57.	18,10.
S = 0,97.	0,96.	0,55.
O = 22,39.	21,59.	21,88.

so ergeben sich wesentliche Unterschiede für den Gehalt an C, N und S.

B. Die aus der NaCl-Mutterlauge durch Cu-Salze gefällten Substanzen.

Bei Zusatz von Cu-Lösung entsteht sofort ein beträchtlicher bläulich-flockiger Niederschlag, dessen Menge durch der angewandten Cu-Lösung entsprechende Mengen Kalilauge vermehrt wird.

a) Krystalloidmehl.

Die Mutterlauge

- 1) von 10 gr gab bei sofortigem Zusatz der zur Zersetzung des Cu-Salzes erforderlichen Menge Kali

2,154 gr getr. Niederschlag = 21,5 Proc.

- 2) von 20 gr gab desgl. 2,835 „ „ „ = 28,3 „

- 3) „ 20 „ „ „ 4,694 „ „ „ = 23,5 „

Bei Bestimmung von N, ferner CuO und Asche wurde in diesen Niederschlägen gefunden:

CuO und Asche: 23,93 Proc. ($s = 0,9088$ bei 130° getr.; CuO und Asche = 0,2175).

N-Bestimmung.

$s = 0,5936$; $V = 64,5$; $t = 15,6$; $B = 756,5$; $v = 59,57$; $m = 0,07482$;
 $p = 12,60$ Proc.,

woraus sich für reine Proteinsubstanz berechnet 16,56 Proc. N. Da die lufttr. gewogene Cu-Fällung in 2) 2,835 gr betrug und 12,41 Proc. Trockenverlust, 23,93 Proc. Asche und CuO gab, so waren darin 1,805 gr Proteinsubstanz enthalten, sodass 18,05 Proc. des Krystalloidmehls an Proteinsubstanz gefällt wurden.

b) Abschleimmungs-Rückstand A-R.

- 1) Gefällt aus der Mutterlauge von 40 gr mit 100 ccm Cu-Lösung (2 gr CuO enthaltend) a. 6,262 und aus dem Filtrat hiervon durch noch 40 ccm Cu-Lösung. b. 2,97 gr tr. Substanz.

Niederschlag a. enthielt 11,50 Proc. Feuchtigkeit u. 18,2 Proc. CuO u. Asche

„ b. „ 15,10 „ „ „ 40,2 „ „ „ „

Als Gehalt an Eiweisssubstanz berechnet sich hieraus 5,79 + 1,31 gr = 7,10 gr = 17,75 Proc.

Das Krystalloidmehl und die Masse A—R gaben also nahezu gleiche Mengen: 18,05 und 17,75 Proc. durch Cu-Lösung fällbare Eiweisssubstanzen.

Es besitzen diese Niederschläge sämtlich das Verhalten und die Eigenschaften der Cu-Verbindungen reiner Proteinkörper.

C. Die im Extractionsrückstande enthaltene Eiweisssubstanz.

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie in I. Erhalten wurde aus dem Rückstande von

1) 13 gr Krystalloidmehl	3,30 gr = 25,4 Pre.
2) 10 " "	2,235 " = 22,35 "
3) 10 " "	2,739 " = 27,39 "
4) 20 " "	5,274 " = 26,37 "
5) 20 " "	5,063 " = 25,06 "
im Mittel = 25,30 Pre.	

lufttrockne Substanz.

Es gab somit die Krystalloidmasse:

1) direct mit Kaliwasser behandelt. 44,0 Pre.	2) mit warmem Wasser extrahirt. 35,0 Pre.	3) mit NaCl-Lösung extrahirt. 25,3 Pre.
---	---	---

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

	1.	2.		1.	2.	Mittel.
s	= 0,2239.	0,2370.	C	= 51,12.	51,18.	51,16.
CO ₂	= 0,4197.	0,4448.	H	= 6,91.	(6,55?)	6,91.
H ₂ O	= 0,1392.	0,1396.				

N-Bestimmung.

s = 0,3656; V = 56,8; t = 20,1; B = 768,0; V = 52,03; m = 0,06535;
p = 17,87 Pre.; eine 2. Best. gab in 0,2178: 0,03900 N = 17,906 Pre.

S-Bestimmung.

s = 0,6825; BaSO₄ = 0,0470; S = 0,00645 = 0,94 Pre.

Asche-Bestimmung.

s = 0,5135; Asche = 0,0057 = 1,11 Pre.

Die Zusammensetzung ist hiernach.

C	= 51,16.	Aschefrei.
H	= 6,91.	51,72.
N	= 17,89.	6,98.
S	= 0,94.	18,09.
Asche	= 1,11.	0,94.
		22,27.

Der Körper gleicht in allen Eigenschaften der in I und II in derselben Weise dargestellten Substanz.

b) Abschl.-Rückstand A—R.

Der Extractionsrückstand von 20 gr gab:

1,90 gr mit SO₃H₂ gefällte Proteinsubstanz = 9,5 Pre.

0,51 " " Cu-Lös. " " = 2,55 "

im Ganzen 12,05 Pre. Proteinsubstanz.

In Bezug auf die Gesamtmenge der bei Behandlung mit Kochsalzlösung dargestellten, oder gefällten Proteinkörper ergibt die Rechnung:

	Krystalloïdmehl.	A-R.
Aus der Lösung durch Wasser und CO_2 gefällt . . .	10,00	18,2 Pre.
Durch Cu-Salz ausgefällt	18,05	17,75 „
Aus dem Extractions-Rückstande dargestellt	25,30	12,05 „
in Summa . .	53,35	48,00 „

so dass von 72 Proc. Proteinsubstanz des Krystalloïdmehls ca. 19 Proc. gelöst oder zum kleinen Theil ungelöst im Rückstande geblieben sind; die Menge dieses Rückstandes betrug bei 20 gr Krystalloïdmehl 4,62 gr = 23,1 Proc., wogegen bei der Behandlung I nur 16,7 Proc. rückständig waren. Die Masse A-R gab von 20 gr 7,0 gr Unlösliches oder 35 Proc.

IV. Extraction des Krystalloïdmehls mit verdünnter Säure und des Rückstandes hiervon mit Kalihaltigem Wasser.

Die Absicht war, zu ermitteln, ob die Extraction mit Säure enthaltendem Wasser, in welchem, wie Versuche zeigten, sich bedeutende Mengen Proteinsubstanz lösen, auf die Zusammensetzung der im Rückstande verbleibenden Eiweisskörper Einfluss hat. Ich wählte SO_4H_2 -haltiges Wasser zu dem Versuch.

10 gr Krystalloïdmehl wurde mit 500 ccm Wasser, dem 20 ccm Schwefelsäure mit 0,8 gr SO_3 oder 0,98 SO_4H_2 zugesetzt waren, 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln digerirt, dann filtrirt, der Rückstand gewaschen und dieser hierauf mit 500 ccm Wasser, vermisch mit 30 ccm Kalilauge von 0,70 Gehalt an K_2O behandelt.

Die saure Lösung gab beim Neutralisiren mit Kali keinen Niederschlag, wurde daher sofort mit 45 ccm Lösung von CuSO_4 mit 0,9 CuO und entsprechender Menge Kali gefällt. Der Niederschlag wog lufttrocken 3,284 gr, gab Trockenverlust bei 130° 14,86 Proc., Verbrennungs-Rückstand im getrockneten Zustande 37,28 Proc., enthielt daher 62,72 Proc. organische Substanz. Somit enthielten 3,284 gr 1,741 gr organische Substanz und wurden gefällt 17,41 Proc. des Krystalloïdmehls.

N fand ich im Cu-Niederschlag.

$s = 0,3645$; $V = 29,2$; $t = 18,8^\circ$; $B = 759$; $v = 26,48$; $m = 0,03426$;
 $p = 9,4$ Proc.;

für die organische Substanz berechnet sich daraus 15,07 Proc. N, bestand daher aus einem Gemisch N-haltiger und N-freier Substanz,

Proteinsubstanzen und Kohlehydraten. Es ist indessen die Existenz N-ärmerer Verbindungen, als die Proteinstoffe, in den Krystalloiden sehr wahrscheinlich; so kann man auch, da Neutralisation der sauren Lösung keine Fällung bewirkte, diese als Hauptbestandtheile der Kupferfällung annehmen.

Aus dem Rückstande vom Schwefelsäure-Wasser wurden gewonnen 3,892 gr Proteinsubstanz (lufttrocken), also 38,92 Proc. des Krystalloidsmehls, und darin gefunden:

N-Bestimmung.

$s = 0,3057$; $V = 47,5$; $t = 19,2$; $B = 759,0$; $O = 43,18$; $m = 0,05423$;
 $p = 17,74$ Proc. N.

Asche: $s = 0,6407$; Asche = $0,0159 = 2,48$ Proc. ;

berechnet auf aschefreie Substanz 18,22 Proc. N.

Es geht daraus hervor, dass die Behandlung mit Schwefelsäurewasser in der Kälte die Löslichkeit des grössten Theils der Eiweisskörper in Kaliwasser nicht ändert, so dass diese in nicht sehr viel geringerer Menge, wie bei directer Behandlung mit Kaliwasser (44 Proc.), nur von etwas höherem N-gehalt gewonnen werden.

Die Verhältnisse, in welchen die Bestandtheile des Krystalloidsmehls bei den verschiedenen Behandlungsweisen abgeschieden, aus den Lösungen gefällt werden können, sind in übersichtlicher Zusammenstellung folgende:

I.	II.	III.	IV.
61 Proc.	56,2.	53,3.	56,3 Proc.

und geht daraus hervor, dass im Krystalloidsmehl grössere Mengen von Stoffen vorhanden sind, darunter N-haltige, die bei keinem dieser Verfahren gewonnen werden können und dass diese N-haltigen Körper nicht als Eiweisskörper angesehen werden dürfen. Die Menge der unfällbaren N-Verbindungen kann aus den Angaben der obigen Bestimmungen (IV) in Bezug auf N-Gehalt leicht berechnet werden.

Auf Protein-
für 100 Krystalloidsmehl. subst. mit 18 Proc.

N ber.)

Gefällter Cu-Niederschlag . .	32,84 Proc.	mit	2,61 Proc. N (= 14,48 Proc.)
Gefällte reine Proteinsubst. (lufttr.)	38,92	" "	6,20 " N (= 34,41 ")
in Summa			8,81 Proc. N (= 48,89 ")
In dem Krystalloidsmehl, lufttr., enthalten . .	12,23	" "	N (= 67,87 ")

Demnach N in leicht löslichen und nicht fällbaren

Verbindungen (und in unlöslicher Verbindung) 3,42 Proc. N (= 18,98 ")

Ferner berechnet sich aus den Niederschlägen bei Behandlung mit NaCl (III):

Fällung aus der Lösung durch CO ₂	9,93	Proc.	mit	1,645	Proc.	N (= 9,13	Proc.)
Fällung aus der Lösung mit Cu-Salz	28,85	"	"	3,150	"	N (= 16,48	")
Substanz aus dem Rückstande	25,30	"	"	4,118	"	N (= 22,85	")
in Summa				8,913	"	N (= 49,46	")
Krystalloidmehl				12,23	"	N (= 67,87	")
Demnach nicht fällbarer N				3,317	"	N (= 18,41	")

V. Qualitative Versuche über die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Krystalloide.

Nachdem ich vor langer Zeit schon bei Untersuchungen über Legumin und Conglutin die Beobachtung gemacht hatte, dass in den Fällungsflüssigkeiten von diesen Körpern, die namhafte Mengen von Kalisalzen enthalten, beträchtliche Quantitäten von Eiweisskörpern gelöst bleiben, und die Existenz solcher in Salze enthaltenden Flüssigkeiten löslichen Eiweisssubstanzen zur Gentüge erwiesen war, ist dies auch für das Ricin-Krystalloidmehl durch die bereits mitgetheilten Untersuchungen wiederum dargethan worden und zwar für Flüssigkeiten, die schwefelsaures oder essigsames Kalium neben Kaliumphosphat enthalten. Dennoch schienen mir einige Versuche wünschenswerth, ob Lösungen dieser Salze, sowie von Chlorkalium, weinsaurem Kalium u. a. bei directer Einwirkung auf die Substanz der Krystalloide, solche Materien daraus aufnehmen, resp. zu lösen vermögen.

Ich beschränkte meine Versuche auf die Salze:

schwefelsaures, phosphorsaures, weinsaures Kalium, essigsames Natrium, Chlorkalium, Chlorammonium und Chlorcalcium,

und begnügte mich mit dem Nachweis der Proteinsubstanz in den erhaltenen Lösungen, die ich stets nur bei gewöhnlicher Temperatur herstellte.

Die Proteinsubstanz wurde zumeist dadurch nachgewiesen, dass ich sie aus der klaren Lösung mit Cu-Salz und Kali fällte, den Niederschlag abfiltrirte und hierauf in Kalilauge löste, wobei die charakteristische violettblaue Färbung der Lösung entscheidend ist; es kann jedoch auch durch Säuren wieder gefällt werden.

Krystalloidmehl wurde mit Salzlösung befeuchtet, damit zér-

rieben bis zum gleichmässigen dicken Brei, hierauf von dieser noch etwas hinzugefügt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde filtrirt.

Die Resultate sind kurz folgende:

- a. Schwefelsaures Kalium, gesättigte Lösung, später durch Wasser verdünnt: bedeutende Mengen gelöst.
- b. Phosphorsaures Kalium (Triphosphat), 10 procentige Lösung; ebenso wie bei a.
- c. Weinsaures Kalium: wenig gelöst.
- d. Essigs. Natrium, 5 procentige Lösung: bedeutende Mengen gelöst.
- e. Chlorkalium, 12,5 procentige Lösung: bedeutende Mengen gelöst; die Lösung trübte sich, wie eine mit NaCl bereitete, bei Zusatz von Wasser und setzte allmählich einen feinkörnigen Niederschlag ab.
- f. Chlorammonium, 10 procentige Lösung: bedeutende Mengen gelöst; die Lösung trübte sich bei Zusatz von Wasser sehr stark, wie die mit KCl- und NaCl-Lösung bereitete und setzte wie diese einen feinkörnigen Niederschlag ab.
- g. Chlorealcium, ca. 10 Proc. CaCl_2 enthaltende Lösung, löste ebenso beträchtliche Mengen und verhielt sich die Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser genau so, wie die mit NaCl, KCl, NH_4Cl bereiteten Flüssigkeiten.

Keine der in a—d erhaltenen Lösungen zeigte ein Verhalten gleich dem von KCl, NaCl, NH_4Cl und CaCl_2 , sie blieben bei Zusatz von Wasser völlig klar, obwohl in allen, mit Ausnahme der von weinsaurem Kalium, Proteinsubstanzen in grosser Menge gefunden wurden.

Wenn nun auch daraus, dass sich in den genannten Salzlösungen ein grosser Theil der in den Krystalloiden enthaltenen Proteinstoffe löst, nicht ohne Weiteres auf ein Lösungsvermögen der Salze geschlossen werden kann, weil dem Wasser allein schon ein solches angehört, so lässt es sich doch auf Grund der von mir ausgeführten mannichfachen Versuche ungezwungen folgern und drängen verschiedene Beobachtungen, wie an den betreffenden Orten erwähnt wurde, zur Annahme desselben. Es hängt dies Vermögen aber von der besondern Natur und Beschaffenheit der Eiweisskörper ab.

Da die Wirkung des Chlorkaliums, Chlorammoniums und Chlorealciums dieselbe wie die des Kochsalzes ist,

wird die Meinung nahegelegt, dass die Lösungsfähigkeit dieser Chlor-Verbindungen darauf beruhen möge, dass sie durch die Phosphorsäure der Proteinkörper eine theilweise Zersetzung erleiden, Salzsäure gebildet werde, welche sich mit bestimmten Eiweisskörpern bei Gegenwart von Chloriden zu leicht löslicher Verbindung, die durch viel Wasser unter Abscheidung eines Theils des Eiweisskörpers wieder zersetzt wird, vereinigt.

Schon von Bouchardat¹⁾ ist die lösende Wirkung höchst verdünnter Salzsäure oder besser eines mit wenig Salzsäure versetzten Wasser (z. B. 1 ccm Säure auf 1 Liter Wasser) auf Weizenkleber erwiesen worden, eine Beobachtung, die ich bei meinen Untersuchungen des Klebers als vollkommen begründet und richtig erkannte²⁾; es kann so kein Zweifel darüber bestehen, dass höchst geringe Mengen Salzsäure schon im Stande sind, einige an sich wenig lösliche Proteinstoffe löslich zu machen und eine Wirkung herbeizuführen, wie sie für KCl-, NaCl- NH₄Cl- und CaCl₂-Lösung auf Krystalloide besteht, bei welcher letztern allerdings noch die Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Chloriden nothwendig erscheint.

Ich untersuchte zu weiterer Aufklärung die Einwirkung eines solchen Salzsäure-haltigen Wassers auf das Ricin-Krystalloidmehl und bestätigte, freilich nur qualitativ, dass davon grössere Mengen Proteinsubstanz in der Kälte gelöst wurden; bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkali-Chloriden wird das Lösungsvermögen insofern gesteigert, als diese die zersetzende Wirkung des Wassers auf die ClH-Eiweisskörper theilweise wenigstens aufheben.

Schwefelsäure-Wasser wirkte, wie nachgewiesen worden ist, ähnlich dem ClH-Wasser, jedoch schwächer und wurden gegen 14 Proc. Substanz weniger als von 10 Proc. NaCl-Flüssigkeit gelöst; dasselbe beobachtete ich für Essigsäure-Wasser.

Da KCl bei der Ernährung der Pflanze, nach den überzeugenden Versuchen von Nobbe³⁾ eine bedeutende Rolle spielt, nicht aber NaCl, das ja immer nur in äusserst geringen Mengen in

1) Compt. rend. de l'Acad. XIV, 962.

2) Die Eiweisskörper der Getreidearten u. s. w. p. 25.

3) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen. Bd. 13.

Pflanzen vorkommt, so kann die eben bezeichnete Wirkung desselben auf Proteinstoffe zur Aufklärung der Rolle des Chlorkaliums bei der Pflanzenernährung mit beitragen.

Die Resultate vorstehender Untersuchung will ich nun in Folgendem kurz zusammenfassen.

1) Die Proteinkörner und Krystalloide der Ricinussamen enthalten ausser Eiweisskörpern andere N-haltige Verbindungen, leicht löslich in Wasser und Salze-haltigem Wasser, wahrscheinlich als Glycoside; jedenfalls sind diese Verbindungen, welcher Art sie auch sein mögen, wesentlich ärmer an N, als die Eiweisskörper und wie es scheint, nicht krystallisirbar.

2) Da alle Lösungen vom Krystalloidmehl nach Abscheidung der Eiweisskörper Reactionen auf Traubenzucker geben, wie R. Sachsse bereits für Bertholletia-Proteinkörner gefunden hat, so muss dieser als ein Bestandtheil der Proteinkörner angenommen werden, obwohl diese Glycose auch als aus der Zersetzung von Glycosid-artigen Verbindungen hervorgegangen angesehen werden kann.

3) Wasser von 40—50° C. löst aus diesem Mehl Proteinsubstanzen, in einiger und in um so grösserer Menge auf, je reicher die Substanz an freien, isolirten Krystalloiden ist, und folgt daraus, dass die Masse der Krystalloide darin grösstentheils löslich, die Masse der Proteinkörner und der Hüllmasse der Krystalloide fast ganz unlöslich ist.

4) Aus dieser wässrigen Lösung wird durch CO₂ ein Theil der gelösten Eiweisskörper in kleinen Körnchen oder Scheibchen gefällt, ein anderer grösserer Theil bleibt gelöst; es gab die Lösung von

Krystalloidmehl.	Masse A-R.
3,2 Pre.	10,30 Pre.
an gefällter Substanz.	

Dieselbe ist ihrer Zusammensetzung nach nicht rein und nur ein Präparat nähert sich in der Zusammensetzung der, welche Sachsse für die aus Paranüssen dargestellte Substanz ermittelt hat, während es dem von Weyl aus Bertholletia-Krystalloiden mittelst NaCl-Lösung erhaltenen einige Aehnlichkeit zeigt.

Ricinus.	Paranuss.	
	Weyl.	Sachsse.
C = 52,34.	52,43.	51,42.
H = 6,74.	7,12.	7,31.
N = 17,90.	18,10.	18,21.
S = 1,07.	0,55.	1,37.
O = 21,95.	21,88.	21,69.

5) NaCl-Lösung (10 Proc.), löst gleichfalls bedeutende Mengen Eiweisskörper und zwar um so mehr, je reicher die Masse an Krystalloiden ist, so dass die Substanz der Krystalloide als grösstentheils löslich, die Masse ihrer Hüllsubstanz und der Proteinkörner als zum grösseren Theil unlöslich darin erscheint.

6) Wasser und CO₂ fällen aus der durch die genannten Chloride bewirkten Lösung nur einen Theil der Eiweisskörper als weisse körnige, oder Scheibchen-artige Masse, während eine beinahe ebenso grosse oder grössere Menge in der Mutterlauge gelöst bleibt ¹⁾).

	Krystalloidmehl.	Masse A-R.
Gelöst im Ganzen	28,0 Proc.	36 Proc.
Davon gefällt durch H ₂ O und CO ₂	9,93 „	18,2 „

7) Der gefällte Proteinkörper ist bezüglich des Gehalts an C, N und S wesentlich verschieden, nicht nur von der aus Bertholletia-Krystalloiden von Weyl dargestellten, es sind auch die aus dem Krystalloid-reichen Abschleppungsrückstände und aus Krystalloidmehl erhaltenen Körper im Gehalt an C wesentlich von einander verschieden.

Ricinus.	Bertholletia.	
A-R.	Krystalloid-Mehl.	
C = 51,31.	52,05.	52,43. (sämmtlich aschefrei berechnet.)
H = 6,90.	6,83.	7,12.
N = 18,43.	18,57.	18,10.
S = 0,97.	0,96.	0,55.
O = 22,39.	21,59.	21,88.

Ebenso zeigen die Aschengehalte beträchtliche Unterschiede:

Ricinus.	Bertholletia.
A-R.	Krystalloidmehl.
0,24 Proc.	0,85 Proc. 2,66—5,36 Proc.

¹⁾ Aus den Mittheilungen von Weyl über die Bertholletia-Krystalloide (Hoppe-Seyler, Zeitschr. I, 72—101) ist nicht ersichtlich, wie gross die Menge der gefällten Substanz im Verhältniss zum Rohmaterial ist.

Hiernach darf man schliessen, dass, je reicher die angewandte Substanz an Krystalloiden ist, der Gehalt des aus dieser Lösung gefällten Proteinkörpers an C und Asche, um so mehr sich erniedrigt. Das Präparat aus A—R ist beinahe frei von Aschensubstanzen.

8) Die Zusammensetzung des Körpers aus Krystalloidealmehl weicht von der des Conglutins aus gelben Lupinen im C-gehalt noch erheblich ab, wogegen das Präparat aus A—R diesen sehr nahe kommt.

Conglutin aus gelben Lupinen.	A—R.	Substanz aus Krystalloid-Mehl.
C = 50,83.	51,31.	52,05.
H = 6,92.	6,90.	6,83.
N = 18,33.	18,43.	18,57.
S = 0,91.	0,97.	0,96.
O = 23,04.	22,39.	21,59.

9) Ausser dem Kochsalz lösen auch KCl, NH₄Cl und CaCl₂ in etwa 10—12 Proc. Lösung grosse Mengen Eiweisssubstanz auf und verhalten sich die entstehenden Flüssigkeiten gegen Wasser und CO₂ genau wie die von NaCl-Lösung.

Ebenso wird von Lösungen des schwefelsauren, weinsauren, phosphorsauren Kaliums, des essigsauren Natriums und wahrscheinlich noch mancher andern Salze Eiweisssubstanz in namhafter Menge gelöst, durch Wasser und CO₂ jedoch keine Fällung bewirkt.

10) Saure, mit wenig Salz-, Schwefel-, Essigsäure gemischte Wässer, haben eine den zuletzt genannten Salzen ähnliche Wirkung.

11) Wasser mit 1 gr KHO pr. Liter löst fast die gesammte Menge der Eiweisskörper des Krystalloidealmehls und des Rückstandes A—R augenblicklich auf, ebenso der Extractionsrückstände von der Behandlung mit Wasser, Salzen und Säuren.

Es gaben die verschiedenen hierzu angewandten Materien folgende Mengen:

A) Fällung aus der Lösung in Kaliwasser durch Säuren:					
a) Kryst.-Mehl.	b) A—R.	c) Wasser-Extract.	d) NaCl-Extr.	e) SO ₃ -Extr.	
Rückst. v. Kryst.-Mehl.		Rückst. von Kryst.-Mehl. A—R.		Rückst. von Kryst.-Mehl.	
44,0;	32,3;	34,9;	25,30;	9,5;	38,9 Proc.
B) Durch Cu-Salz und auf andere Weise gefällte Substanzen:					
17,0;	14,9;	21,3;	28,00;	38,5;	17,4 Proc.
in Sa. 61,0;	47,2;	56,2;	53,30;	48,0;	56,3 Proc.

Da das Krystalloidmehl bei Berechnung des gefundenen N auf Eiweisskörper mit 18 Prc. N, nach p. 19 und 20 ca. 72, lufttrocken 67,87 Prc. Eiweisssubstanzen enthielt, die Masse A—R nach pag. 20 55,77 Prc., so ergiebt die Vergleichung dieser Zahlen an nicht fällbaren N-Verbindungen (als Eiweisskörper mit 18 Prc. N berechnet):

6,87 Prc. 8,5 Prc. 11,67 Prc. 14,47 Prc. 7,77 Prc. 11,57 Prc.).

12) Die mittelst Kaliwasser gelösten und durch Säure gefällten Substanzen haben eine nahezu übereinstimmende Zusammensetzung.

1) Kryst.-Mehl direkt mit KHO-Wasser behandelt.		2) Wasser-Extract.- Rückst.		3) NaCl-Extr.- Rückst.		4) SO ₃ -Extr.- Rückst.	
a) mit SO ₃ .	b) mit CO ₂ .	c) mit Essigs. gefällt.	Kryst.-Mehl. A—R. mit SO ₃ gefällt.	mit SO ₃ gef.	mit SO ₃ gef.	mit SO ₃ gef.	mit SO ₃ gef.
C = 51,66.	—	52,17.	51,49.	51,37.	51,72.	—	—
H = 6,97.	—	7,03.	7,01.	6,99.	6,98.	—	—
N = 18,15.	18,03.	—	18,06.	18,14.	18,09.	18,22.	—
S = 0,93.	—	—	0,79.	0,87.	0,94.	—	—
O = 22,29.	—	—	22,65.	22,63.	22,27.	—	—

13) Die bei directer Behandlung des Krystalloidmehls mit Kali-Wasser gelöste und durch Säure gefällte Proteinsubstanz enthält grössere oder geringere Mengen der auch in Wasser, Salzlösungen und angesäuertem Wasser löslichen Eiweisskörper, die im isolirten Zustande sich leicht in Kaliwasser lösen und durch Säure flockig, jedoch unvollständig gefällt werden.

14) Dieselbe verhält sich wie ein Gemenge von ähnlichen Körpern, die in Bezug auf Löslichkeit in reinem, Salze- oder Säurehaltigem Wasser verschieden und auch in der Zusammensetzung nicht gleich sind. Es geht dies aus folgenden Thatsachen hervor:

1) Ganz anders noch gestalten sich diese Zahlen, wenn der in allen Niederschlägen enthaltene N und daraus Proteinsubstanz mit 18 Prc. N berechnet wird, ein Verfahren, das dem substantiellen Bestand der Massen zwar nicht entspricht, sich aber zur vergleichenden Uebersicht empfiehlt:

Krystalloidmehl: 1) Extraction mit Kaliwasser.		2) mit NaCl.-Lös. Wasser.		3) mit SO ₃ -	
N in Säure-Niederschlag . .	7,163.	4,118.	6,20.		
N in allen übrigen Niederschl.	3,79.	4,795.	2,61.		
N im Ganzen gefällt . . .	10,953.	8,913.	8,81.		
Proteinsubstanz	60,79.	49,46.	48,49 Prc.		
Nicht gefällter oder ungelöster					
N, als Proteinsubst. berechnet	7,08.	18,41.	18,98 „		

- a. Die Menge des Niederschlags nimmt bei anhaltendem Waschen mit Wasser erheblich ab;
- b. ebenso verhält sich die Cu-Verbindung, die bei langem Waschen mit Wasser an Masse sich um ein bedeutendes vermindert;
- c. aus der Lösung wird eine wesentlich geringere Menge gefällt, wenn mehr als zur Neutralisation erforderliche Säure angewandt wird und Alkalisalze in einiger Quantität vorhanden sind;
- d. der Gehalt des Niederschlags und seiner Cu-Verbindung an C nimmt bei anhaltendem Waschen mit Wasser ab und ist bei SO_3 -Fällung geringer als bei der mit Essigsäure (s. pag. 17 und 18, 25).

15) Die Zusammensetzung des in den Proteinkörnern und Krystalloiden der Ricinussamen vorwaltenden Eiweisskörpers entspricht derjenigen, welche für die aus mit viel warmem Wasser extrahirten Rückständen von A—R, und mittelst Fällung durch H_2O und CO_2 aus der NaCl-Lösung von A-R dargestellten Proteinsubstanzen gefunden worden ist und die dem Conglutin aus gelben Lupinen am nächsten steht.

Aus NaCl-Lös. von A—R gefällt.	Aus dem Wasser-Extract.- Rückst. von A—R.	Conglutin aus gelben Lupinen.
C = 51,31.	51,37.	50,83.
H = 6,90.	6,99.	6,92.
N = 18,43.	18,14.	18,33.
S = 0,97.	0,87.	0,91.
O = 22,39.	22,63.	23,04.

16) Es enthalten jedoch die Proteinkörner sowohl, wie die Krystalloide auch C-reichere und N-ärmere Eiweisskörper; solche wurden gewonnen:

- a. Durch Erhitzen der Filtrate von den Niederschlägen nach I; der C-gehalt steigt in dem hierbei entstehenden Coagulationsprodukt auf 53,3 Pre., während der N-Gehalt auf 16,07 Pre. herabsinkt (siehe pag. 18).
- b. Durch Zersetzung der Cu-Niederschläge aus denselben Filtraten mittelst angemessener Mengen verdünnter Schwefelsäure, wobei ein Körper mit 53,8 Pre. C und 16,5 Pre. N abgeschieden wird (s. p. 25).

17) Nachgewiesen wurden ferner in Weingeist leicht lösliche und aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol fällbare Protein-

stoffe (Glutenide). Obwohl ihre Zusammensetzung nicht hinreichend genau festgestellt worden ist, ist es doch kaum zweifelhaft, dass sie dem Mucedin und Glutenfibrin am meisten gleichen und die aus dem Cu-Niederschlage wie so eben erwähnt, durch SO_3 abgetrennte Substanz darf der Zusammensetzung nach als eine solche angesehen werden. Sie werden bei dem Verfahren I theilweise gefällt, ein grösserer Theil davon bleibt gelöst; ebenso werden sie bei den übrigen Behandlungsweisen mit Wasser, NaCl-Lösung oder SO_3 -Wasser in grösserer oder geringerer Menge gelöst, so dass in den Extractionsrückständen nicht bedeutende Reste davon zurückbleiben. Als Bestandtheile von Niederschlägen, deren Masse grösstentheils unlöslich oder schwerlöslich in Wasser ist, werden sie beim Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur, in welchem sie löslich sind, wenn auch nicht vollständig, so doch der grössten Menge nach abgeschieden.

18) Da reines oder Säure oder Salze enthaltendes Wasser diese Körper gleichzeitig mit dem, dem Conglutin ähnlichen, in gewisser Menge löst und sie aus der wässrigen und NaCl-Lösung durch CO_2 oder H_2O und CO_2 mit diesem zum Theil gefällt werden, so erklärt sich hieraus sowohl die geringere Reinheit der aus wässriger Lösung gefällten Substanz, als auch der Unterschied im C-Gehalt der Substanzen aus dem Proteinkörner-reichen Krystallmehl und dem Krystalloid-reichen Abschleppungsrückstände A—R.

Aus wässriger Lösung gefällt.		Aus NaCl-Lösung gefällt.	
Kryst.-Mehl.	A—R.	Kryst.-Mehl.	A—R.
C = —	52,34.	52,05.	51,31.
H. = —	6,47.	6,83.	6,90.
N = 16,93.	17,90.	18,57.	18,43.
S = —	1,07.	0,96.	0,97.
O = —	21,95.	21,59.	22,39.

19) Zwischen der mittelst NaCl-Lösung von mir aus Ricinus-samen und von Weyl aus Bertholletiafrüchten dargestellten Substanz bestehen so erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung, wie oben schon hervorgehoben wurde (p. 46), dass sie nicht für identische Materien angesehen werden können; es folgt hieraus,

- a. dass es entweder Proteinstoffe dieser Art von verschiedener Zusammensetzung giebt oder
- b. dass die eine von den gefällten Substanzen nicht rein ist, oder

c. dass bei dieser Darstellungsmethode Zersetzung der ursprünglichen Substanz eintritt.

Das Weyl'sche sogenannte Pflanzen-Vitellin gleicht in seiner Zusammensetzung so sehr dem Gliadin aus Weizenkleber, was Weyl allerdings nicht bemerkt hat ¹⁾, dass man beide für ein und denselben Körper halten könnte, doch ist Gliadin beinahe aschefrei und reicher an S, als das Weyl'sche Pflanzen-Vitellin. Zur Vergleichung sei hier das Mittel der Analysen (1) und eine Einzel-Analyse eines der reinsten Präparate (2) von Gliadin (s. „Die Eiweisskörper etc.“ p. 56) angeführt.

Gliadin (aschefrei).		Weyl's Pflanzen-Vitellin (aschefrei berechnet).
1.	2.	
C = 52,67.	52,40.	52,43.
H = 7,10.	6,92. (Asche 0,26).	7,12. (Asche 2,66 = 5,36.)
N = 18,01.	18,13.	18,10.
S = 0,85.	0,92.	0,55.
O = 21,73.	21,63.	21,88.

Gleichwohl sind die Körper nicht identisch und offenbar von ganz verschiedener Structur.

Aus den Analysen der Substanzen des Krystalloidmehls und des Abschleimmungs-Rückstandes geht wohl unzweideutig hervor, dass die erstere weniger rein ist in Folge der Lösung und Fällung C-reicherer Proteinstoffe zugleich mit dem Conglutin-ähnlichen Körper. Da Weyl nun nicht reine Paranuss-Krystalloide, sondern ein Gemisch derselben mit Proteinkörnern anwandte, so dürfte die Annahme, dass das Präparat keine reine Substanz darstellt, wohl als zulässig gelten, insbesondere da das Sachsse'sche Präparat eine der Ricinsubstanz sehr nahestehende Zusammensetzung zeigt.

Ricinsubstanz.	Paranussubstanz von Sachsse.
C = 51,31.	51,42.
H = 6,90.	7,31. (Aschefrei berechnet.)
N = 18,43.	18,21.
S = 0,97.	1,37.
O = 22,39.	21,69.

1) Wenn Weyl (Hoppe-Seyler, Zeitschr. p. 100) sagt: „Das Vitellin der Paranuss zeichnet sich durch seinen hohen N-Gehalt vor allen bisher bekannten Eiweissstoffen aus“, so kann das wohl nicht ernsthaft gemeint sein, da ich meine Untersuchungen über Gliadin und Conglutin schon vor ca. 10 Jahren publicirt habe.

Die Möglichkeit, dass es verschiedene in den Chloriden von Na, K, NH_4 und Ca lösliche und durch CO_2 aus der Lösung fällbare Substanzen giebt, oder dass diese überhaupt keine ganz constante Zusammensetzung haben, ist indessen nicht ausgeschlossen.

20) Ueber die Natur der Eiweisskörper in den Ricin-Krystalloiden giebt insbesondere die Untersuchung des Abschleimmungs-Rückstandes Aufschluss; sie beweist, dass diese Krystalloide in warmem Wasser und in den Lösungen der Chloride von K, Na, NH_4 und Ca sich wohl vollständig lösen und mindestens 2 Eiweisskörper von verschiedener Zusammensetzung, von denen einer dem Conglutin sehr ähnlich, der andre aber reicher an C und ärmer an N ist, darin enthalten sind.

21) Die Proteinkörner enthalten ebenfalls mehrere in Wasser und Chloriden zumeist unlösliche Eiweisskörper, deren einer in der Zusammensetzung dem Conglutin nahekommt, während die übrigen dem Mucedin oder Glutenfibrin gleichen, in Weingeist löslich sind und mehr C, weniger N als Conglutin enthalten.

22) Durch Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Säure wird die Zusammensetzung aller dieser Eiweisskörper, die sich leicht darin lösen, nicht geändert.

23) Die aus der Lösung in Kali-haltigem Wasser mit Essigsäure erhaltenen Fällungen lösen sich in frischem Zustande in NaCl-, KCl- etc. Flüssigkeit theilweise auf, in sehr viel geringerer Menge, wenn mit Schwefelsäure gefällt worden ist.

Die Fällung aus 10 gr A.-R. mittelst Essigsäure gab:

a) Durch HO_2 und CO_2	b) In der Fällungsflüssigkeit	c) Unlöslich in
aus der NaCl-Lös. gefällt.	von a gelöst geblieben.	NaCl-lösung.
0,939 gr = 9,4 Proc.	nicht best.	1,784.

Die Fällung von 20 gr A.—R. mittelst Schwefelsäure gab:

0,3426 gr = 1,7 Proc.	nicht best.	nicht best.
-----------------------	-------------	-------------

Die Fällung aus einer nicht gewogenen kleinen Menge zerriebener und entfetteter Paränisse mit Essigsäure gab:

0,484 gr	nicht best.	0,513 gr.
----------	-------------	-----------

24) Die Proteinsubstanzen der Ricinussamen (Klebermehl und Krystalloide, lösen sich leicht und fast augenblicklich in Kalk- und Baryt-Wasser farblos auf. In diesen Lösungen entstehen durch Essigsäure gallertartig-flockige voluminöse Fällungen, die in Chloriden völlig unlöslich sind, wie angenommen werden darf, in Folge der Loslösung der Phosphorsäure von den Eiweisskörpern. Es gaben

7,5 gr A.-R.	7,5 dschl.
mit Kalkwasser:	mit Barytwasser:
2,316 gr	2,274 gr
= 30,9 Proc.	= 30,3 Proc.

gefällte Proteinsubstanz, während Kaliwasser 32,3 Proc. ergeben hatte. In der Fällungsflüssigkeit blieben bedeutende Mengen Proteinsubstanz gelöst.

Die näheren Untersuchungen können in einiger Zeit erst beendet werden.

(Aus dem pharmacologischen Laboratorium des Herrn Prof. J. Dogiel.)

Selbstständige Contraction der Herzspitze, Veränderungen der Muskeln und der weissen Blut- körperchen unter dem Einfluss von Chinin.

Von

Nic. Schtschepotjew.

Zahlreiche, in der medicinischen Litteratur vorhandene, die Wirkung des Chinins auf den thierischen Organismus behandelnde Untersuchungen haben zu folgenden Resultaten geführt: 1) Die Wirkung des Chinins auf weisse Blutkörperchen äussert sich in Hemmung oder gänzlicher Aufhebung ihres Vermögens amöboide Bewegungen auszuführen; 2) es wirkt stark auf niedere Organismen ein, verlangsamt oder hindert Gährung und Fäulniss; 3) es setzt die Körpertemperatur herab; 4) Herzcontractionen werden von ihm beschleunigt oder verlangsamt (je nach der Dosis); 5) es setzt die Reizbarkeit der Herzmuskelfaser stark herab (Jolyet, Levizki, A. Eulenburg) ohne eine Einwirkung auf die Skelettmuskeln zu