Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

III. Ueber die Eiweisskörper der Oelsamen:

Haselnüsse (*Corylus tubulosa*), Wallnüsse (*Juglans regia*),
Candlnuts (*Aleurites triloba*) und Rettigsamen (*Raphanus
sativus*).

Als Fortsetzung der Untersuchungen über Eiweisskörper von Oelsamen¹⁾ theile ich die der genannten Samen mit.

1) Hasel-(Lamberts-)Nüsse (*Corylus tubulosa*).

Die Nusskerne werden zur Gewinnung des wohlgeschmeckenden Oels gepresst, und die proteinreichen Pressrückstände als Futterstoff verwendet.

Zur Untersuchung geeignetes Rohmaterial stellte ich anfänglich aus gepulverten ungeschälten Kernen durch Behandlung mit Aether dar; die unlösliche Masse wurde hierbei in die feinsten abschlembaren Theile (Klebermehl) und einen aus gröberen Theilchen bestehenden Abschlemmrückstand getrennt. Beim Arbeiten mit diesem Material ergab sich jedoch, dass es zufolge der Beimischung der braunen, an löslichen, tief braun gefärbten Gerbstoffen reichen Samenhaut, sich zur Darstellung reiner Proteinsubstanzen nicht eignet; es konnte daher nur Pulver geschälter Kerne verwendet werden. Nach etwa 18stündigem Erweichen in Wasser liess sich die Samenhaut leicht ablösen; die völlig weissen Kerne wurden fein zerstossen mit Aether extrahirt, ohne dabei feine und gröbere Theile zu sondern, und der ölfreie Rückstand über SO_4H_2 getrocknet. Nur dieses Material ist zu den mitzutheilenden Untersuchungen verwandt worden.

¹⁾ Pflüger, Archiv f. Physiologie 19, 15—53; 21, 81—104.

In dem durch Abschlemmung in Aether aus ungeschälten Kernen erhaltenen Klebermehl waren Krystalloide, oder andere krystallinische Gebilde unter dem Mikroskop nicht aufzufinden, es bestand die Masse vielmehr hauptsächlich aus länglich runden Körnern von wechselnder Grösse. Der hohe Gehalt an Proteinsubstanzen darin ergibt sich aus einer Bestimmung der in der Kaliwasserlösung enthaltenen, durch Säure fällbaren Substanz; 20,045 Grm. getrocknetes Klebermehl gaben 9,279 Grm. trocknen Niederschlages = 46,29 pCt.

Versuche mit dem fettfreien Pulver geschälter Nüsse zeigten:

- 1) dass durch Wasser allein eine sehr grosse Menge Eiweisssubstanz gelöst und aus der Lösung durch einige Tropfen Säure gefällt wird;
- 2) durch Kochsalzlösung oder Lösungen anderer Salze wohl beträchtliche Mengen gelöst, jedoch durch Verdünnung mit Wasser nicht, nur durch Zusatz von einigen Tropfen Säure gefällt werden;
- 3) dass Kaliwasser fast die ganze Menge dieser Stoffe auflöst.

Da die Kochsalzlösung (als 5- und 10proc. angewandt) hier sich nicht anders verhielt, als die übrigen Lösungsmittel, wandte ich sie zur Darstellung grösserer Mengen Eiweisskörper nicht weiter an.

1) Eiweisskörper aus wässriger Lösung.

Bei Zusatz von Wasser quillt das Pulver zu einer sehr voluminösen Masse, die alle Flüssigkeit aufgesogen enthält, auf; durch Pressen im feinen Leinentuche lässt sich zwar leicht eine Lösung gewinnen, doch muss die Extraction mit Wasser und das Auspressen mehrfach wiederholt, und die trübe Pressflüssigkeit nachträglich klar filtrirt werden, was sehr viel Zeit erfordert, da die Filtration sehr langsam verläuft. Deshalb extrahirte ich mit grösseren Mengen Wasser, filtrirte und wusch danach mit reinem Wasser längere Zeit, bis im Filtrat durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure nur eine geringe Trübung entstand. Die Filtrate

sind völlig farblos und klar; einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure¹⁾ bewirken Abscheidung eines farblosen flockigen Körpers, der sich rasch zu einer körnigen dichten, etwas zusammenbackenden Substanz zusammensetzt, in grosser Menge; nach Abgiessen der Fällungsflüssigkeit, Filtriren, Waschen mit wenig Wasser²⁾, Behandeln mit Alkohol und Aether und Trocknen über Schwefelsäure bildet sie ein weisses körniges, etwas zusammenbackendes Pulver.

Von 14,276 Grm. bei 100° getrockneter Substanz erhielt ich bei Behandlung mit 500 Ccm. Wasser, Waschen mit der gleichen Menge und Fällung mit 8 Tropfen 10proc. Schwefelsäure 3,213 Grm. trocknen Niederschlag = 22,5 pCt., aus dem Filtrat davon durch Cu-Salzlösung allein 1,54 Grm. Fällung = 10,8 pCt., und aus dem unlöslichen, nicht völlig erschöpften Rückstande nach Behandlung mit Kaliwasser (1 Grm. KHO pro Liter) und fällen mit Säure 2,114 Grm. Proteinsubstanz = 14,81 pCt., im Ganzen, ohne Berücksichtigung des Cu-Niederschlages, 37,3 pCt.

Die Zusammensetzung von Präparaten verschiedener Darstellungen fand ich, jedenfalls in Folge ungenügenden Waschens mit Wasser, im C- und H-Gehalt nicht ganz übereinstimmend. Die Resultate der Analysen sind folgende:

1. Präparat:

1) 0,2838 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5118 Grm. CO₂, 0,1724 Grm. H₂O und 0,0078 Grm. Asche.

2) 0,2801 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5014 Grm. CO₂ und 0,1685 Grm. H₂O.

3) 0,2789 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 40,54 Ccm. N = 0,05092 Grm. N.

4) 0,8789 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,056 Grm. BaSO₄ = 0,00746 Grm. S.

2. Präparat:

5) 0,2940 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5221 Grm. CO₂, 0,1749 Grm. H₂O und 0,0089 Grm. Asche.

¹⁾ Bei Zusatz etwas grösserer Mengen geht ein beträchtlicher Theil des Niederschlages in Lösung.

²⁾ Da die Substanz sich in Wasser ziemlich leicht wieder löst, muss die Wassermenge zum Auswaschen möglichst beschränkt werden.

260 Ritthausen: Ueber die Eiweisskörper

6) 0,2952 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5272 Grm. CO₂, 0,1810 Grm. H₂O und 0,008 Grm. Asche.

7) 0,2943 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5218 Grm. CO₂, 0,1792 Grm. H₂O und 0,0093 Grm. Asche.

8) 0,2802 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,4958 Grm. CO₂, 0,1656 Grm. H₂O und 0,0092 Grm. Asche.

Daraus werden für aschehaltige Substanz folgende Procente berechnet:

	1. Präparat.				
	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	49,18	49,18	—	—	49,18
H	6,75	6,68	—	—	6,72
N	—	—	18,21	—	18,21
O	—	—	—	—	—
S	—	—	—	0,85	0,85
Asche	2,75	—	—	—	2,75

	2. Präparat.				
	5.	6.	7.	8.	Mittel.
C	48,41	48,71	48,35	48,26	48,43
H	6,606	6,81	6,76	6,57	6,69
N	—	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—
Asche	3,025	2,71	3,16	3,28	3,04

Für aschefreie Substanz:

	1. Präparat.	2. Präparat.
C	50,57	49,95
H	6,91	6,90
N	18,72	—
O	22,93	—
S	0,87	—

2) Derselbe Eiweisskörper aus Lösung in Kaliumwasser.

Es wurden zwei Präparate dargestellt: a) direct aus dem Pulver entfetteter und geschälter Nüsse, und b) aus dem vorigen Präparat durch Auflösen in Kaliumwasser und Fällen mit Schwefelsäure.

Die Substanz ist weniger dicht, als die aus wässriger Lösung gefällte, feinkörnig und erscheint frisch als flockige, trocken (durch Alkohol getrocknet) als feinkörnige, lose zusammenhängende lockere, völlig weisse Masse.

Die Analyse der Präparate a) und b) ergab:

- a) 0,2581 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,4806 Grm. CO₂, 0,1687 Grm. H₂O und 0,0026 Grm. Asche.
0,2732 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 40,08 Ccm. N = 0,05033 Grm. N.
0,8225 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,0358 Grm. BaSO₄ = 0,0049 Grm. S.
- b) 0,2777 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5158 Grm. CO₂ und 0,1721 Grm. H₂O.
0,787 Grm. bei 125° getr. Subst. gaben 0,0074 Grm. Asche.

In Procenten:

	Aschehaltige Subst.			Aschefreie Substanz.	Substanz 1. 1. Präp.
	a.	b.	Mittel.		
C	50,78	50,65	50,72	51,23	50,87
H	7,21	6,88	7,04	7,11	6,91
N	18,42	—	18,42	18,60	18,72
O	—	—	—	22,46	22,93
S	0,59	—	0,59	0,60	0,87
Asche	1,07	0,94	1,00	—	—

Zwischen den Substanzen aus wässriger und unter Zusatz von kleinen Mengen KHO bereiteten Lösungen bestehen erhebliche Unterschiede nur im C- und S-Gehalt, es ist offenbar aber nur die letztere als ganz reiner Körper anzusehen. Der hohe Gehalt an N erinnert an die auf gleiche Weise dargestellten Eiweisskörper aus süssen und bitteren Mandeln (18,70 und 18,52 pCt. für aschefreie Substanz)¹⁾, mit welchen er auch in anderen Eigenschaften, z. B. Löslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Kochsalzlösung und Nichtfällbarkeit daraus durch Wasser, Gehalt an S u. a. m. die grösste Aehnlichkeit zeigt, so dass die Annahme wohl berechtigt erscheint, es seien diese Eiweisskörper ein und dieselbe Substanz, und nicht vollkommen identisch mit den S-reicheren Körpern aus Lupinen, Ricinussamen, Paranüssen, Sonnenblumensamen u. a. m.

Neben dieser Eiweisssubstanz scheinen andere stickstoff-

¹⁾ Pflüger's Archiv 18, 239—240.

ärmere nicht vorhanden, sie also die einzige zu sein, welche in den Haselnüssen vorkommt.¹⁾

Ueber einige andere, in der wässrigen Lösung enthaltene und in der Fällungsflüssigkeit von der Proteinsubstanz verbleibende Substanzen will ich nur erwähnen (mit specieller Untersuchung wollte ich mich nicht befassen), dass krystallisirbarer und nicht krystallisirender Zucker — ersterer wahrscheinlich Rohrzucker — in beträchtlicher Quantität vorhanden sind, ausserdem ein sehr stark und aromatisch (dem Thymol ähnlich) riechender Körper, welcher beim Eindampfen der wässrigen, mit Schwefelsäure versetzten Fällungsflüssigkeit mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigte.

2. Wallnüsse (*Juglans regia*).

Die Darstellung reiner Eiweisskörper aus diesen Samen bereitete Schwierigkeiten, die ich erst überwand, als ich nachgewiesen hatte, dass die Samenschale sehr reich an eisenbläuender Gerbsäure ist.

Aus ungeschälten, zerriebenen und mittelst Aether entfetteten Kernen erhielt ich mit Kaliwasser tief braungelb gefärbte Lösungen, welche bei Zusatz von Säuren grosse Mengen eines schmutzig gelben Niederschlages gaben, der bei Zusatz von verdünntem Eisenchlorid eine schmutzig grüne bis blaue Farbe annahm.

Es gab mit Aether abgeschlemmtes Klebermehl 58,5 pCt. über Schwefelsäure getrocknete (aus der Lösung in Kaliwasser durch Schwefelsäure gefällte) Eiweisssubstanz, deren N-Gehalt gefunden wurde 16,76 pCt. (ohne Correction für Asche) und sich gegen Eisenchlorid wie angegeben verhielt.

Wasser oder Salzwasser löste aus diesem Klebermehl nichts auf.

Beim Behandeln mit verdünntem Barytwasser färbte sich das Klebermehl, noch mehr aber der beim Abschlemmen mit Aether verbliebene Rückstand schön violettblau,

¹⁾ Dumas und Cahours hatten (dies. Journ. **28**, 443) für die von ihnen dargestellte Proteinsubstanz aus Haselnüssen die Zusammensetzung gefunden: C 50,73; H 6,95; N 18,76; O + S 23,56.

und es entstand eine wenig gelblich gefärbte Lösung, aus welcher Essigsäure grössere Mengen farbloser flockiger Proteinsubstanz fällte (1); die mit barythaltigem Wasser behandelte unlösliche Masse gab hierauf mit Kaliwasser eine gelbliche Lösung, aus welcher Essigsäure wiederum viel Proteinsubstanz fällte, die mit Eisenchlorid sich nicht mehr färbte, sondern völlig unverändert blieb (Präp. 2).

20 Grm. des Klebermehls (lufttrocken) gaben:

1) mit Barytwasser gelöste Subst.	3,475 Grm.	} über SO_4H_2
getrocknet.
2) mit Kaliwasser aus dem Rückstande gelöste Proteinsubstanz	4,874 „	
	8,349 Grm.	

oder 41,7 pCt. Proteinsubstanz.

Ich fand für 1) und 2) folgende Zusammensetzung:

1) 0,3107 Grm. gaben getr. bei 125°	0,5797 Grm. CO_2 u.	0,1947 Grm. H_2O .
0,2642 „ „ „ „ „	37,11 Ccm. N =	0,04661 Grm. N.
0,7899 „ „ „ „ „	0,0407 Grm. BaSO_4 =	0,00558 Grm. S.
0,7561 „ „ „ „ „	0,0002 Grm. Asche.	
2) 0,2974 „ „ „ „ „	0,549 Grm. CO_2 u.	0,1809 Grm. H_2O .
0,2750 „ „ „ „ „	38,78 Ccm. N =	0,0487 Grm. N.
0,7454 „ „ „ „ „	0,0358 Grm. BaSO_4 =	0,0049 Grm. S.
0,7307 „ „ „ „ „	0,0067 Grm. Asche.	

Procentisch berechnet:

	Aschehaltig.		Aschefrei.		Mittel.
	1.	2.	1.	2.	
C	50,88	50,34	50,88	50,81	50,85
H	6,96	6,76	6,96	6,82	6,89
N	17,64	17,71	17,64	17,87	17,70
S	0,706	0,66	0,71	0,66	0,68
O	—	—	23,81	23,84	23,88
Asche	0,027	0,92	—	—	—

Die Untersuchung der einzelnen Theile des Nusskerns auf das Vorkommen des eisenbläuenden Gerbstoffs führte zu dem Ergebniss, dass dieser nur in der Samenschale oder Samenhaut enthalten, die Substanz des geschälten Kerns aber frei davon ist. Der ungeschälte Kern, gepulvert und entfettet, giebt, da die Gerbsäure in Wasser und Kaliwasser leicht löslich ist, mit Wasser sofort eine unlösliche Verbindung der Säure mit der Proteinsubstanz, mit Kaliwasser eine Lö-

sung beider, aus welcher bei Zusatz von Säure, bis sie schwach sauer reagirt, gerbsäurehaltige Proteinsubstanz gefällt wird. Um die Samenhaut ablösen zu können, weichte ich die unverletzten Nusskerne in Wasser auf unter sehr häufiger Erneuerung des Wassers, in welchem sich, wie die Eisenreaction zeigte, die Gerbsäure grösstentheils löste, schälte sie dann ab und verwandte die reine Kernsubstanz zur Darstellung von Proteinsubstanz mittelst Kaliwasser; Wasser allein und Salzwasser lösten zwar erhebliche Mengen davon auf, aus der wässrigen Lösung jedoch fiel bei Zusatz einiger Tropfen Säure eine nicht sehr reine Substanz mit dem N-Gehalt von 16,61 pCt. (ohne Correction für Asche), und in der Salzwasserlösung gab Wasser keinen oder einen sehr geringen Niederschlag. Die aus Kaliwasserlösung (vom Rückstand der Behandlung mit Wasser) dargestellte Rohsubstanz wurde zur völligen Reinigung von mit niedergerissenen unlöslichen faserigen Stoffen nach Behandlung mit Aether und Alkohol nochmals gelöst, die Lösung filtrirt und dann gefällt. Das getrocknete Präparat war völlig weiss, feinkörnig flockig, von der Beschaffenheit ähnlicher Proteinpräparate und ergab folgende Zusammensetzung:

0,3031 Grm. getr. Subst. gaben	0,5414 Grm. CO ₂ u.	0,1804 Grm. H ₂ O.
0,2785 " " " "	39,2 Cem. N =	0,04923 Grm. N.
0,7135 " " " "	0,0387 Grm. BaSO ₄ =	0,0053 Grm. S.
0,7461 " " " "	0,0227 Grm. Asche.	

Oder procentisch:

	Aschehaltig.	Aschefrei.
C	48,71	50,23
H	6,61	6,81
N	17,69	18,24
S	0,74	0,76
O	—	23,96
Asche	3,04	

Einen Theil des Präparates, das einen den beiden unter Anwendung von Baryt dargestellten Präparaten gleichen Stickstoffgehalt besass, hatte ich, noch bevor die verschiedenen Aschengehalte festgestellt waren, mit diesen beiden gemischt und das Gemisch fein gepulvert, mit Wasser angefeuchtet,

über Schwefelsäure hornartig getrocknet, dann zu Analysen verwendet, welche folgende Zusammensetzung ergaben:

	Aschehaltig.					Aschefrei.
	1.	2.	3.	4.	Mittel.	
C	49,85	49,81	49,67	49,86	49,80	50,64
H	7,16	6,81	6,72	6,70	6,85	6,96
N	17,69	—	—	—	17,69	17,98
S	—	—	—	—	—	} 24,42
O	—	—	—	—	—	
Asche	1,68	—	—	—	—	—

Es stimmt dieselbe mit der für eine aus ungefähr gleichen Theilen hergestellte Mischung berechneten Zusammensetzung recht gut überein.

Das Präparat 3 (aus geschälten Kernen) muss, obwohl noch verhältnissmässig reich an Asche, als das reinste bezeichnet werden, und es beweist die Zusammensetzung, dass die in der Wallnuss enthaltene Proteinsubstanz denen der Mandeln und Haselnüsse sehr ähnlich, wenn nicht gleich ist.

3. Candlnuts (*Aleurites triloba*).

Die ziemlich grossen Samen (enthüllt bis 2 Cm. breit und hoch, 1,5 Cm. dick) werden wegen ihres hohen Oelgehaltes (60—62 pCt.) zur Oelgewinnung benutzt und die Pressrückstände als sehr proteinreicher Futterstoff verwendet; es enthalten diese nach verschiedenen Untersuchungen 50 bis 57 pCt. Proteinsubstanz ($N \times 6,25$).

Durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Schulze in Braunschweig erhielt ich hülsenfreie Samen und Pressrückstände und dienten diese zur Darstellung von zur Untersuchung geeigneten Proteinkörpern.

Die Pressrückstände wurden gepulvert mit Aether extrahirt, das beim Umschütteln sich aufschlammende feinste Pulver (Klebermehl) mit der Aetherlösung abgegossen, für sich gesammelt mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es gab mit Kaliwasser (1 Grm. KHO pro Liter Wasser) bei 5 Grm. KHO pr. 100 Grm. lufttrockner Substanz, in der Kälte digerirt nach 1—2ständiger Einwirkung eine nach der Filtration klare gelbliche Lösung, aus welcher

durch verdünnte Schwefelsäure 46,3 pCt. (über SO_4H_2 getrocknet) Eiweissniederschlag gefällt wurden.

Unter dem Mikroskop bei etwa 300mal. Vergrösserung findet man darin ausser den noch in Menge vorhandenen Gewebselementen durchscheinende, farblose, runde Körnchen in sehr grosser Anzahl und andere von eckiger Form mit unverkennbarer Entwicklung von Kanten und Flächen, — Krystalloide; ganz ebenso verhält es sich bei den aus Samenschnitten mittelst Aether abgeschlammten Proteinkörnern.

Wasser löst von der abgeschlammten Masse höchst geringe Mengen, aber auch durch Salzlösungen wird verhältnissmässig wenig Substanz nur gelöst, und aus diesen Lösungen durch Wasser eine nicht bedeutende Fällung bewirkt. Ich benutzte daher zu Studien über die bei Einwirkung von Kochsalzlösung (Weyl'sche Lösung von 10%) zu gewinnenden Körper den entfetteten, fein gepulverten gesammten Pressrückstand.

a) Die Substanz aus Kaliwasserlösung

ist feinkörnig flockig, getrocknet, nach Entwässerung durch Alkohol über Schwefelsäure grauweiss, pulverig oder lose zusammenhängende Klümpchen bildend, in mit wenig Kalihydrat versetztem Wasser völlig klar und mit gelblicher Farbe leicht wieder löslich.

Analyse:

0,2158 Grm. getr. Subst. gaben	0,3969 Grm. CO_2 u.	0,1407 Grm. H_2O .
0,2259 " " " "	31,08 Ccm. N =	0,03903 Grm. N.
0,3010 " " " "	0,5502 Grm. CO_2 u.	0,1802 Grm. H_2O .
0,7957 " " " "	0,0125 Grm. Asche.	
0,8106 " " " "	0,0669 Grm. BaSO_4 =	0,0092 Grm. S.

Die procentische Zusammensetzung, hieraus berechnet, ist:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,16	49,85	50,00	50,79
H	7,24	6,65	6,95	7,06
N	17,28	—	17,28	17,55
S	1,13	—	1,13	1,15
O	—	—	—	23,45
Asche	1,57	—	1,57	—

Eine gleiche Substanz gab der beim Behandeln mit Salzwasser verbliebene Rückstand mittelst Kaliwasser, und wurden gewonnen von 47 Grm. entfettetem Pressrückstand 13,11 Grm. = 27,9 pCt., von 96 Grm. 29,89 Grm. = 31,1 pCt. Ich fand folgende Zusammensetzung:

0,3196 Grm. getr. Subst. gaben	0,6005 Grm. CO ₂ u.	0,1989 Grm. H ₂ O.
0,2763 " " "	0,5150 " " "	0,1695 " "
0,2938 " " "	40,21 Ccm. N =	0,0505 Grm. N.
0,7761 " " "	0,0017 Grm. Asche.	
0,8857 " " "	0,0594 Grm. BaSO ₄ =	0,00816 Grm. S.

Procentisch:

			Mittel.	Aschefrei.
C	51,24	50,83	51,06	51,15
H	6,91	6,82	6,86	6,87
N	17,19	—	17,19	17,22
S	0,92	—	0,92	0,92
O	—	—	—	23,84
Asche	0,22	—	0,22	

b) Die Substanz aus Kochsalzlösung (10proc.).

Wasser gab, auch bei Durchleiten von CO₂, einen nicht bedeutenden voluminösen weissen Niederschlag, in der Mutterlauge davon Cu-Salzlösung beträchtliche Fällung. Die getrocknete Substanz erscheint im Vergleich zu anderen, aus anderen Samen dargestellten, voluminös flockig-körnig, und ihrer Zusammensetzung nach verunreinigt durch mitgefällte fremde Substanzen. Ich fand folgende Zusammensetzung:

0,3058 Grm. getr. Subst. gaben	0,5686 Grm. CO ₂ u.	0,1841 Grm. H ₂ O.
0,2300 " " "	30,92 Ccm. N =	0,03883 Grm. N.
0,7477 " " "	0,0067 Grm. Asche.	
0,9236 " " "	0,0593 Grm. BaSO ₄ =	0,00814 Grm. S.

Procentisch:

		Aschefrei.
C	50,71	51,16
H	6,69	6,75
N	16,88	17,05
S	0,88	0,88
O	—	24,16
Asche	0,89	

47 Grm. fettfreie, fein gepulverte Pressrückstände gaben davon 1,667 Grm., 96 Grm. 3,49 Grm. oder 3,5 und 3,6 pCt.

Ich stellte nachträglich auch Krystallisationsversuche mit dieser, in grösserer Menge dargestellten Substanz nach dem Grübler'schen Verfahren an, sie verliefen sämtlich jedoch resultatlos, da es nie gelang, andere als körnige Gebilde zu erzielen; es war dies wohl auch entsprechend der gefundenen Zusammensetzung des Niederschlages nicht anders zu erwarten.

c) Substanz, von Kalkwasser gelöst.

Da das Conglutin der meisten Samen, in denen es vorkommt, sich leicht in Kalk- oder Barytwasser löst, so hoffte ich von der entfetteten Masse der Candlnuts-Pressrückstände bei Behandlung damit einen Proteinkörper mit dem N-Gehalt von ca. 18 pCt. zu erhalten; es wird aber wenig nur gelöst und gab die Kalkwasserlösung mit Essigsäure gefällt nur 4,9 pCt. (der angewandten Substanz) Niederschlag von der Zusammensetzung 50,83 pCt. C, 7,42 pCt. H, 17,12 pCt. N, 0,56 pCt. Asche, aschefrei C = 51,08, H = 7,55, N = 17,21, O + S = 24,16, so dass es auch auf diesem Wege nicht möglich ist, einen solchen zu erhalten.

Demnach scheint die grösste Menge der Eiweiss-substanz der Candlnüsse aus N-ärmeren Proteinstoffen zu bestehen und der Gehalt an N-reicheren nicht sehr bedeutend zu sein; darauf weist auch das Resultat der Untersuchung der aus frischen feinen Schnitten der Nüsse mit Aether abgeschlämmten Proteinkörner hin, so wie die des Rückstandes dieser Auswaschung von Klebermehl.

Dieser Rückstand wurde mit Alkohol gewaschen, stark ausgepresst und hiernach mit viel Kaliwasser in der Kälte digerirt, die Lösung nach ungefähr 2 Stunden abfiltrirt und mit Schwefelsäure gefällt. Es gaben 150 Grm. frischer ölhaltiger Samen 7,279 Grm. Proteinkörner und der Rückstand 14,33 Grm. Proteinsubstanz, welche, nochmals aufgelöst und aus der völlig klar filtrirten Lösung gefällt, 16,75 pCt. N (ohne Correction für Asche) enthielt.

4) Die Zusammensetzung der Proteinkörner oder des Klebermehls der Candlnuts.

Ich stellte diese in möglichst reinem Zustande aus frischen, sorgfältig gereinigten und in feine Scheiben zerschnittenen Oelsamen dar, indem ich die beim Auflösen des Oels in Aether aus den geöffneten Zellen herausfallenden Körner in der Aetherlösung aufschlammte und dann mit dieser rasch abgoss; sie setzen sich darin bald ab, werden dann abfiltrirt, mit reinem Aether und dann Alkohol gewaschen, hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Sie bilden eine pulverige, etwas zusammenbackende weisse Masse, in welcher mikroskopisch zahlreiche, schlecht ausgebildete Krystalloide, meist aber nach Befeuchtung mit Wasser durchsichtige, farblose, grössere und kleinere rundliche Körner neben Faserresten zu erkennen sind.

Es wurden darin für die bei 125° getrocknete Substanz 12,60 pCt. N gefunden, entsprechend 72,8 pCt. Proteinsubstanz, wenn für diese der N-Gehalt von durchschnittlich 17,3 pCt. angenommen wird. 0,277 Grm. gaben 28,60 Cem. N = 0,03492 Grm. N oder 12,6 pCt. Der Gehalt an Asche ist 11,39 pCt.; 0,3246 Grm. gaben 0,0369 Grm. = 11,37 pCt.

Die Bestandtheile der Asche sind wesentlich P_2O_5 , K_2O , MgO und CaO , wenig SO_3 und Spuren von Na und Fe; 1,0945 Grm. getrocknete Proteinkörner gaben (Asche berechnet 0,1244 Grm.):

Oder in 100 Theilen Asche:			
CaO	0,003	CaO	2,41 oder Ca = 1,72
MgO	0,0252	MgO	20,26 „ Mg = 12,16
K ₂ O	0,0253	K ₂ O	20,33 „ K = 16,87
P ₂ O ₅	0,0659	P ₂ O ₅	52,97 „ PO ₄ = 70,87
SO ₃ u. Cl	nicht best.		95,97
	0,1194	SO ₃ , Cl, Na, Fe	4,03

Als Verhältniss des O der Oxyde zu dem von P_2O_5 berechnet sich, lässt man die geringe Menge SO_3 unberücksichtigt, 2:4,87; oder berechnet man die gefundenen Mengen der Metalle auf Diphosphat ($\overset{R}{R}_2$ oder $\overset{R}{R}_2$, PO_4), so werden

270 Ritthausen: Ueber die Eiweisskörper

72,63 pCt. PO_4 erfordert, gefunden sind 70,87 pCt.; es geht daraus hervor, dass die Asche nur Diphosphate enthält.

Kaltes Wasser löst von diesen Proteinkörnern nichts, Salzlösungen lösen sehr wenig; aus Chlorkaliumlösung wurden durch Wasser und Kohlensäure bei Anwendung von 4,30 Grm. Klebermehl nur 0,149 Grm. gefällt, aus dem Filtrat von diesem Niederschlage durch Cu -Salz 1,279 Grm. Cu -haltige Proteinsubstanz und aus der Kaliwasserlösung des unlöslichen Rückstandes durch SO_4H_2 1,936 Grm. = 45 pCt. der Körner.

Kaliwasser löst fast die gesammte Menge der Proteinsubstanz auf. 3,1262 Grm. bei 100° getrockneter Proteinkörner gaben mit Wasser, dem 0,3 Grm. KHO zugesetzt waren, eine gelbliche Lösung, 0,654 Grm. unlöslicher Rückstand (20,9 pCt.); in der klar filtrirten Lösung erzeugte Schwefelsäure eine nur geringe Fällung, es wurde daher mit 20 Ccm. Cu -Lösung (0,4 CuO enthaltend) gefällt und 2,388 Grm. bei 125° getrockneter Niederschlag erhalten. Dieser enthielt 14,39 pCt. CuO und Aschenbestandtheile (0,5816 Grm. gaben 0,0837 Grm. Verbrennungsrückstand), demnach 85,61 pCt. Proteinsubstanz; ferner 14,81 pCt. N (0,3028 Grm. gaben 35,71 Ccm. $\text{N} = 0,04485$ Grm. $\text{N} = 14,81$ pCt.); der N -Gehalt der Proteinsubstanz beträgt danach 17,30 pCt.

Der Cu -Proteinniederschlag 2,488 Grm. bestand aus 0,343 Grm. Asche und 2,045 Grm. Proteinsubstanz (65,41 pCt. der Proteinkörner) mit einer nach erwähnter Analyse berechneten N -Menge von 0,35378 Grm. N ; da nun 3,1262 Grm. trockne Proteinkörner 0,39390 Grm. N enthalten, so sind 0,04012 Grm. N (10,2 pCt. des Gesamtstickstoffs) in anderen Stickstoffverbindungen, als Nicht-Eiweiss, oder als in Kaliwasser unlösliche Proteinsubstanz vorhanden. Es lässt sich nun die Zusammensetzung der Proteinkörner so darstellen:

Asche	11,39	
Proteinsubstanz	65,41	{ (löslich in Kaliwasser mit dem N-Gehalt von 17,3 pCt.
Desgl.	7,70	{ (unlöslich in Kaliwasser mit dem angenommenen N - Gehalt von 16,67 pCt.)
	<hr/> 84,50	

15,5 pCt. betrug somit der Gehalt an abgeschlemmter Faser und löslicher N-freier Substanz; dass Körper der letzteren Art vorhanden waren, erwies die Untersuchung der vom Proteinkupfer - Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche eingedampft, Rückstand mit 80% Weingeist extrahirt, Lösung abgedampft, einen syrupösen Rückstand hinterliess, der süsslichen Geschmack zeigte, Fehling'sche Lösung reducirte, so dass die Gegenwart von Glycose, ohne durch diese Reactionen unzweifelhaft nachgewiesen zu sein, angenommen werden kann.

Die Proteinkörner oder das Klebermehl der verschiedenen Samen haben meist zwar nahezu gleiche Zusammensetzung, wie folgende Zusammenstellung zeigt, bei welcher die Differenzen wesentlich nur durch den verschiedenen Grad der Reinheit (in Folge der beigemengten Gewebfasern) bedingt sind:

Aus	Para- nüssen ¹⁾	Erd- nüssen ²⁾	Candlnuts	Sonnenblumen- samen	Ricinus- samen
Asche	14,20	4,40	11,39	11,480	9,76
N	12,18	11,30	12,60	10,507	13,59
Proteinsubst.	66,99	62,15	73,11	57,79	74,74
(ber. aus N $\times$ 5,5)					

Die darin enthaltenen Proteinstoffe aber sind nach Löslichkeitsverhältnissen sehr verschieden, sicher auch in der Zusammensetzung und den Eigenschaften; die Löslichkeit in Salzwasser wurde gefunden:

¹⁾ Diese Bestimmung von Sachsse, dessen Chemie der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. S. 294; die übrigen Bestimmungen vom Verf.

²⁾ Enthielt viele Stärkekörner.

272 Ritthausen: Ueber d. Eiweisskörper der Oelsamen.

Paranüsse.	Erdnüsse.	Candlnuts.	Sonnenblumen- samen.	Ricinus- samen.	Kürbis- samen.
Grössten- theils lösl.	In grosser Menge lösl.	In geringer Menge lösl.	In grosser Menge lösl.	In kleiner Menge lösl.	Grössten- theils lösl.

Aus der Untersuchung des Candlnuts-Klebermehls geht mit Sicherheit hervor, dass verschiedene Proteinstoffe, deren mittlerer Gehalt an N = 17,3 pCt. ist, darin vorkommen.

5. Rettigsamen (*Raphanus sativus*).

Ein kleiner Vorrath von diesen Samen veranlasste mich, Proteinsubstanzen daraus darzustellen und zu untersuchen.

Die fein zerriebenen Samen wurden mit Aether extrahirt, und durch Aufschlemmung in der Aetherlösung wie in anderen ähnlichen Fällen Klebermehl und ein aus gröberen Theilchen bestehender Rückstand gewonnen.

Durch qualitative Versuche war ermittelt worden, dass Wasser vom Klebermehl wenig, Salzwasser dagegen beträchtliche Mengen, Kaliwasser den grössten Theil der Proteinsubstanzen auflöst.

Aus der Lösung von 10 Grm. Klebermehl in Kaliwasser wurden durch Schwefelsäure gefällt 3,4 Grm. lufttrockne Substanz = 34,00 pCt., durch Cu-Salz allein aus dem Filtrat davon 1,06 Grm. Cu-haltige Proteinsubstanz, dann durch Cu-Lösung und Kali 1,05 Grm., im Ganzen mehr als 50 pCt.

Die mit Weyl'scher Kochsalzlösung (10%) bei Zimmertemperatur bereitete Lösung von 13,5 Grm. Klebermehl gab: Niederschlag durch sehr viel H₂O 2,56 Grm. und Fällung durch Cu-Salzlösung im Filtrat 2,46 Grm.; es waren also durch H₂O allein gefällt worden 19,0 pCt. reine Proteinsubstanz. Den im Extractionsrückstande zurückgebliebenen, in Kaliwasser löslichen Theil habe ich nicht bestimmt.

Die aus beiden Lösungen dargestellten Präparate besaßen dieselben Eigenschaften, wie die gleichen anderer Samen.

Die Analyse ergab:

1) Für die Proteinsubstanz aus Salzwasser:

0,2729	Grm. getr. Subst.	0,4950	Grm. CO ₂ und	0,1685	Grm. H ₂ O.
0,2873	„ „ „	40,51	Ccm. N =	0,05088	Grm. N.
0,6922	„ „ „	0,0204	Grm. Asche.		
1,0156	„ „ „	0,0709	Grm. BaSO ₄ =	0,00973	Grm. S.

2) Für die Proteinsubstanz aus Kaliwasser:

0,2571	Grm. getr. Subst.	34,09	Ccm. N =	0,04282	Grm. N.
0,482	„ „ „	0,0082	Grm. Asche.		

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

			Aschefrei.	
	1.	2.	1.	2.
C	49,47	—	50,97	—
H	6,86	—	7,07	—
N	17,71	16,65	18,25	16,93
S	0,96	—	0,98	—
O	—	—	22,73	—
Asche	2,95	1,70	—	—

Somit stimmt die proc. Zusammensetzung des Proteinkörpers 1) aus Salzwasserlösung gefällt, mit der anderer gleicher Körper, aus Ricinus, gelben Lupinen, Sonnenblumensamen u. a. m. fast ganz überein; derselbe ist ebenfalls Conglutin.

IV. Ueber Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica napus und rapa (Raps- und Rübensamen).

Von Demselben.

Vor längerer Zeit (1876) wurden mir von einer inländischen Oelfabrik die Pressrückstände von indischem gelben und braunen Raps, ausserdem von in Ostpreussen erbautem Rübsen zur Analyse und Prüfung auf schädliche Bestandtheile zugeschickt.

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Asche, Oel und N (oder Proteinsubstanzen $N \times 6$) ergab: