Chlor auf Stärke einwirkt, so z. B. im Anfange der Destillation des Gemisches, welches ich zur Bereitung des Chlorals anführte, dagegen erhält man es durchaus nicht, wenn eine größere Menge von Stärke angewandt wird.

Auch dieser Körper wurde in so geringer Menge erhalten, dafs ich ihn nicht der Analyse unterwerfen konnte und es bleibt also einer ferneren Untersuchung vorbehalten, das gegenseitige Verhältnifs dieser ölartigen Körper, welche ich nur ihrem allgemeinen Verhalten nach beschreiben konnte, in ein klareres Licht zu stellen.

Ueber die Existenz eines schwefelfreien Proteins; von *Th. Fleitmann*.

Die Existenz oder Nichtexistenz des Mulder'schen Proteins, als eines schwefelfreien, aus Albumin und den verwandten Stoffen durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge zu erhaltenen, in Wasser und Weingeist unlöslichen Körpers ist in letzter Zeit bekanntlich Gegenstand einer Streitfrage geworden. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig habe ich in dem Laboratorium desselben von Neuem einige Versuche zur Erlangung der fraglichen Substanz angestellt.

Ich verfuhr zur Darstellung des Proteins genau nach der von Hrn. Mulder neuerdings angegebenen Methode. Hühner-eiweifs, zum Theil roh, zum Theil durch Filtriren und Füllen mit Weingeist gereinigt, wurde mit einem gleichen Volum einer Kalilauge von 2 pC. Gehalt über einem Wasserbade einer Digestion bei 60 — 90° ausgesetzt. Das angewandte Gefafs, eine flache Schaaale, gestattete der Atmosphäre vollkommenen

Zutritt. Die Mischung gestand anfangs zu einer steifen Gallerte, wurde aber beim Erwärmen flüssig. Einige Stunden lang nach dem Zusatz der Kalilauge zeigte die Flüssigkeit auf Zusatz von Bleisolution durch unbedeutende Schwärzung einen geringen Gehalt von gebildetem Schwefelkalium; während des ganzen übrigen Verlaufs der Einwirkung dagegen war durch bloßen Zusatz von Bleisolution keine Schwefelreaction zu erkennen. Die Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre hielt also gleichen Schritt mit der Entziehung des Schwefels durch das Kali, oder letzteres diente bloß als Auflösungsmittel und disponirte die Substanz zur Aufnahme von Sauerstoff, wodurch dann die weitere Entschwefelung durch das Kali verhindert wurde.

Nach einer vierzehntägigen Einwirkung wurde die Operation unterbrochen. Sowohl die kalische Lösung für sich, als auch der durch Essigsäure entstehende Niederschlag entwickelte nach dem Behandeln mit concentrirter Kalilauge beim Uebergießen mit Säure eine durch Bleipapier leicht nachweisbare, wenn auch nicht beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff; dagegen lieferte jener Niederschlag durch Essigsäure, nachdem er von der Mutterlauge durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt worden war, beim Schmelzen mit Salpeter und Kali eine sehr bedeutende Menge Schwefel in der Form von Schwefelsäure. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Weingeist, hinterliefs die geprüfte Substanz beim Einäschern nur höchst geringe Spuren von anorganischem Rückstande. Eine quantitative Bestimmung gab 0,38 pC. Asche. Die Reaction derselben war alkalisch. Die Substanz trocknete an der Luft bald zu einer gelblich weissen, festen, leicht zerreiblichen Masse und war durchaus nicht hygroskopisch zu nennen. Im Wasserbade erhitzt, entliefs sie etwas Essigsäure.

Ob die Substanz vielleicht eine essigsaure Verbindung sey, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht. Der Umstand, dafs dieselbe aus ihrer kalischen Lösung erst, nachdem stark saure

Reaction eingetreten, gefällt wird, liefse dieses wohl vermuthen.

Bei 100° getrocknet, war sie hornartig durchsichtig, leicht zu pulverisiren, sehr hart und spröde, und wurde beim Zerreiben staubig. Im gepulverten, trocknen Zustande besaß sie eine gelblichweiße Farbe, wurde von Wasser nicht benetzt, wohl aber von Weingeist, der eine geringe Spur davon auflöste. In Essigsäure, in concentrirter, sowie in ziemlich verdünnter, war die Substanz vollständig ohne allen Rückstand löslich; ebenso in Ammoniak. Eine Lösung in Essigsäure gab mit Chlorbarium nicht die geringste Trübung.

Bei einem zweiten Versuche verfuhr ich auf dieselbe Weise, wandte aber etwas stärkere Kalilauge an. Die Operation wurde acht Tage fortgesetzt, und da nach dieser Zeit in der Mischung nach dem Kochen einer Probe mit concentrirter Kalilauge noch ein erheblicher Schwefelgehalt der Bleisolution nachzuweisen war, Wismuthoxydhydrat zugesetzt. Nach einigen Tagen war der durch Bleireaction nachweisbare Schwefel bis auf eine höchst geringe, zweideutige Spur verschwunden. Die kalische Lösung wurde nun im Wasserbade zur Trockne eingedampft, wodurch eine bessere Abscheidung des zum Theil gelösten, zum Theil sehr fein suspendirten Schwefelwismuths bewirkt wird, in Wasser gelöst, filtrirt und durch Essigsäure gefällt. Der erhaltene käsige Niederschlag wurde behandelt wie der vorige; auch er lieferte nach dem Schmelzen mit Kali und Salpeter eine beträchtliche Menge schwefelsauren Baryts.

Zur Hebung aller Zweifel über den Schwefelgehalt der, auf solche Weise erhaltenen, in Wasser und Weingeist unlöslichen Substanz, wurden nun einige quantitative Bestimmungen gemacht. Die zur Analyse verwandte Substanz war von den beschriebenen zwei Darstellungen und von einer dritten, die ebenfalls genau nach Mulder's Vorschrift von Hrn. Dr. Bensch ausgeführt wurde.

Die Resultate sind nun folgende :

Erste Quantität. Nach der Angabe Mulder's ohne Wismuthoxyd bereitet.

Das Eiweiß hierzu war ungereinigt genommen worden.

- I. 0,840 Grm. Substanz lieferten 0,087 Grm. schwefelsauren Baryt.
- II. 0,8375 Grm. Substanz lieferten 0,087 Grm. schwefelsauren Baryt.

Entsprechend in 100 Theilen :

	I.	II.
Schwefel	1,42	1,43.

Zweite Quantität. Bei Anwendung von Wismuthoxydhydrat éntschwefelt. Das Albumin hierzu war durch Filtriren nach Zusatz von Säure, Fällén mit Weingeist und Aussüßén mit Wasser gereinigt worden.

Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

- I. 0,357 Grm. Substanz gaben 0,708 Grm. Kohlensäure und 0,2290 Grm. Wasser.
- II. 0,4025 Grm. Substanz gaben 0,794 Grm. Kohlensäure und 0,2645 Grm. Wasser.

Entsprechend : (Kohlenstoff 75, Wasserstoff 12,5).

	I.	II.
Kohlenstoff	54,11	53,80
Wasserstoff	7,13	7,30.

Die qualitative Stickstoffanalyse gab bei einer Bestimmung im Durchschnitt von mehreren, sehr gut stimmenden Zahlen ein Verhältniß von Kohlensäure zu Stickstoff, wie 7,92 : 1; bei einer zweiten ein Verhältniß von 7,77 : 1.

Dieses entspricht, den Kohlenstoffgehalt zu 54,11 pC. angenommen :

	I.	II.
Stickstoff	15,94	16,24.

Ferner :

- I. 0,590 Grm. Substanz lieferte 0,0630 Grm. schwefelsauren Baryt.
- II. 0,7265 Grm. Substanz lieferte 0,0710 Grm. schwefelsauren Baryt.

Entsprechend in 100 Theilen :

	I.	II.
Schwefel	1,47	1,35.

Dritte Quantität. Nach Mulder's Vorschrift von Hrn. Dr. Bensch bereitet.

1,615 Grm. Substanz lieferte 0,1730 Grm. schwefelsauren Baryt.

Entsprechend :

Schwefel 1,48 pC.

Dafs der Schwefelgehalt hier von keiner zufälligen Verunreinigung durch Schwefel, durch die ursprüngliche Substanz oder durch Schwefelsäure herrührt, zeigen die übereinstimmenden Resultate der Analyse zur Genüge. Gegen eine Verunreinigung durch freien beigemengten Schwefel, spricht die vollkommene Löslichkeit der Substanz in Essigsäure.

Sollte es eine Verunreinigung durch die ursprüngliche Substanz seyn, so müfste die erhaltene Substanz beinahe gänzlich aus unzersetztem Albumin bestehen, da nach den neuesten Bestimmungen solches nur 1,7 pC. Schwefel enthält.

Hiergegen spricht aber die höchst geringe Schwefelreaction mittelst Bleipapier, die ich nach dem Kochen mit concentrirter Kalilauge bekam, sowie die Löslichkeit in Essigsäure und das übrige Verhalten. Die Annahme, die Substanz sey eine Verbindung des Mulder'schen Proteins mit Schwefelsäure, wie eine solche von Mulder als halbschwefelsaures Protein *) mit aller-

*) Mulder fand bei der Analyse des halbschwefelsauren Proteins :

Kohlenstoff 51,61 pC. (Kohlenstoff zu 76,43) Schwefelsäure 4,17 pC. und stellte darnach die Formel : $2 (N_3 C_{10} H_{21} O_{13}, HO) + SO_3$ auf.

dings entsprechendem Schwefelsäuregehalt beschrieben wird, wird durch den gefundenen Kohlenstoffgehalt nicht zugelassen. Ich hätte in solchem Fälle den Resultaten Mulder's gemäß Kohlenstoff = 51,5 pC. finden müssen.

Die Möglichkeit einer Verunreinigung durch freie Schwefelsäure liegt ferner nicht in dem Princip der Darstellung, und die zur Fällung gebrauchte Essigsäure, sowie den Weingeist zum Waschen, habe ich auf Schwefelsäure geprüft. Eine Scheinverbrennung überzeugte mich von der Reinheit der bei der Schwefelbestimmung angewandten Reagentien.

In welcher Form der Schwefel in der Substanz enthalten, ob er durch irgend eine Behandlung ohne gänzliche Zersetzung der Substanz und Aenderung der Gruppierung der Atome zu entfernen ist, sind Fragen, die sich bis jetzt wohl schwerlich mit Bestimmtheit beantworten lassen.

So viel ist gewiss, daß der Schwefel zur Verbindung gehört und keine zufällige Verunreinigung ist.

Dies in Betreff des Schwefelgehalts des Proteins, dessen Verhalten und Verbindungen ich einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen gedenke.

Einfache Methode zur Darstellung von Schwefelcyanammonium, Reagens auf Blausäure.

Wenn man concentrirte wässerige Blausäure mit etwas Schwefelammonium und kaustischem Ammoniak versetzt und diese Mischung unter Zusatz von reinen Schwefelblumen erwärmt, so verwandelt sich die Blausäure in wenigen Minuten in Schwefelcyanammonium. Dieser Uebergang beruht darauf, daß den höheren Schweflungsstufen des Schwefelammoniuns durch Cyan-