

bei 25° gelöst; ein Gewichtstheil Flüssigkeit enthielt demnach 0,166 Grm. Säure. Zwölf Ablesungen bei 200 Mm. Röhrenlänge gaben im Mittel — 2,2° Ablenkung und berechnet sich hieraus das spezifische Drehungsvermögen zu — 4,74°. Pasteur bestimmte für wässrige Lösung von activer Aepfelsäure dasselbe zu — 5,0°. Nach Wild'schen Graden ist die beobachtete Ablenkung — 0,48° und das spec. Drehungsvermögen — 1,04°.

Das Rotationsvermögen beider Säuren entspricht bezüglich der Grösse der Ablenkung dem der Muttersubstanzen, der Glutamin- und Asparaginsäure, für welche gefunden worden war

$$\text{Glutaminsäure} = + 34,7^{\circ}$$

$$\text{Asparaginsäure} = + 25,16^{\circ}$$

Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali auf Conglutin aus Lupinen;

von

Dr. R. Pott.

Die Angabe von Béchamp über die angebliche Bildung von Harnstoff bei der Oxydation des Eiweisses durch übermangansaures Kali gab wiederholt Veranlassung zu ähnlichen Versuchen, zuerst von Städeler¹⁾, dann in letzter Zeit von O. Löw und Tappeiner²⁾ ausgeführt, die wesentlich den Zweck verfolgten, die Angaben von Béchamp zu prüfen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind bekannt.

Noch ehe ich die Arbeiten von O. Löw und Tappeiner „über die Zersetzung des Eiweisses durch übermangansaures Kali“ (dies Journ. [2] 4, 408), welche letztere

¹⁾ Dies Journ. [1] 72, 251.

²⁾ Dies Journ. [2] 2, 289.

in der Abhandlung „Chemische Ungebühr und Unsitte“ gerügt von H. Kolbe enthalten, zu Gesicht bekam, hatte ich mich schon längere Zeit mit den Oxydationsproducten des Conglutin, die durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf dasselbe erhalten wurden, beschäftigt.

Der leitende Gedanke in meiner Arbeit ist ein anderer wie der der früheren Arbeiten, nicht die Erzielung von Harnstoff führte mich zu den oft wiederholten Oxydationsversuchen mit übermangansaurem Kali zurück, sondern die völlig bei Seite geschobenen, mannigfachen Oxydationsproducte, die nur kurz erwähnt und einer näheren Untersuchung nicht werth gehalten wurden, und dann vor Allem der Verbleib des Stickstoffs in den Umwandlungsproducten der Albuminate durch übermangansaures Kali.

Neun Oxydationsversuche mit verschiedenen Mengen übermangansauren Kalis, von denen der erste ein zweifacher zu nennen, da ein Mal die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur, das andere Mal in der Wärme verlief, ebenso der zweite mit vierfachen Mengen wiederholt wurde, sind in gleicher Weise, nur mit kleinen Abänderungen in den einzelnen Verfahren ausgeführt. Bei den ersten sechs Versuchen liess ich, von einer abgewogenen Menge Conglutin als Einheit ausgehend, in Nr. 1 die gleiche Menge, in Nr. 2 die zweifache Menge u. s. f., in Nr. 6 die sechsfache Menge übermangansaures Kali einwirken. In Nr. 7 stieg ich abwärts in Anwendung des übermangansauren Kalis; auf 1 Theil Conglutin wirkten in Nr. 7 0,75 Th., in Nr. 8 auf 1 Theil 0,50 Th., in Nr. 9 auf 1 Theil nur 0,25 Th. übermangansaures Kali, also $\frac{3}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{1}{4}$ auf 1 Th. Conglutin.

Das Oxydationsverfahren für die einzelnen Versuche ist folgendes:

Allgemeines Oxydationsverfahren.

Die fein gepulverte abgewogene Menge Conglutin (das Präparat war zwei Mal gefällt und wurde zu den ersten sechs Versuchen verwendet; für Versuch 7—9 ein weniger

reines Präparat) wird in Kaliwasser gelöst und die anzuwendende Menge übermangansaures Kali in Lösung zugesetzt. Das Gemisch wird unter häufigem Umschütteln bei Wechsel von Handwärme und Zimmertemperatur des Tages, Nachts bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Beendigung der Reduction des übermangansauren Kalis zu Manganhyperoxyd stehen gelassen. Es tritt beim Erwärmen des Gemisches Bittermandelölgeruch auf. Nach eingetretener Reduction wird das Manganhyperoxyd von der dann völlig farblosen Lösung filtrirt, der Niederschlag von Manganhyperoxyd gut mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird bis zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft. Um das Kali zu binden, wurde die dem angewandten übermangansauren Kali entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt. Es entwickelte sich sofort ein Geruch nach Buttersäure, auch entsteht auf Zusatz der Säure ein Niederschlag einer caseinähnlichen Substanz (nicht aber bei allen Versuchen), den wir mit A bezeichnen. Der Niederschlag wurde filtrirt und in gleicher Weise wie Conglutin erst mit Spiritus, zuletzt mit absolutem Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. Das Filtrat von A wurde destillirt, bis keine saure Reaction mehr im Destillat bemerkbar. Das Destillat, das die durch die Oxydation entstandenen flüchtigen Fettsäuren enthielt, wurde mit kohlensaurem Baryt in der Wärme digerirt, dann mit Barytwasser gesättigt; der überschüssige kohlen-saure Baryt abfiltrirt. Das Filtrat (fettsaure Barytsalze) das ich B nennen will, wurde eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet. Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit wurde mit Spiritus versetzt, um das schwefelsaure Kali's auszufällen. Beim Uebergiessen des schwefelsauren Kali mit Kalihydrat trat ein starker Ammoniakgeruch auf. Das Filtrat von schwefelsaurem Kali wurde nach Entfernung des Spiritus durch Destillation mit kohlensaurem Baryt versetzt. Es entstand ein in Wasser leicht lösliches Salz. Nach Filtration vom überschüssigen kohlen-sauren Baryt wurde zum Filtrat desselben zur Ausfällung des Barytsalzes Alkohol gefügt. Das

358 Pott: Oxydationsversuche mit übermangansaurem

Barytsalz, das wir mit C. bezeichnen, wurde durch öfteres Lösen in heissem Wasser und wiederholtes Fällen durch Alkohol gereinigt, endlich noch mit absolutem Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem Barytsalze konnte die Säure durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats vom schwefelsauren Baryt gewonnen werden. Sie wurde nur in einem Falle fest, sonst als syrupöse Masse erhalten. Das alkoholische Filtrat von dem Barytsalze durch Destillation von Alkohol befreit, zur Trockne eingedampft, gab ebenfalls eine syrupähnliche Masse, die wir schliesslich D. nennen wollen.

Reductionsdauer des übermangansauren Kali zu Manganhyperoxyd.

1. Bei gleichen Mengen von übermangansaurem Kali auf Conglutin, Reductionsdauer	1 Tag	} Je grösser also die Menge des übermangansauren Kali's, je länger die Reductionsdauer.
2. bei doppelter Menge	5 Tage	
3. „ 3 facher	„ 5 „	
4. „ 4 „	„ 9 „	
5. „ 5 „	„ 9 „	
6. „ 6 „	„ 11 „	

Bei Versuch 1 für Kälte und Wärme ergab sich, dass die Oxydation in der Wärme schneller, als in der Kälte verlief. —

Bei Versuch 7 und 8 war die Dauer der Reduction je einen Tag, bei 9 wurde, da die Oxydation auch noch nicht nach mehreren Tagen eintrat, die berechnete Menge Schwefelsäure gleich zu dem Gemisch gesetzt und trat die Reduction des übermangansauren Kalis sofort nach dem Zusatz der Säure ein.

Allgemeines über die Oxydationsproducte.

Ausser Blausäure, Ammoniak und Kohlensäure sind es folgende Oxydationsproducte, die in wechselnden Mengen

bei allen Versuchen auftreten. 1) Der Niederschlag A, eine caseinähnliche Substanz, durch Schwefelsäure aus dem Filtrat von Manganhyperoxyd gefällt. Aus ihm lässt sich eine Kupferverbindung darstellen; 2) flüchtige Fettsäuren B, deren Barytsalze dargestellt wurden; 3) eine stickstoffhaltige Säure C, deren Barytsalz gewonnen werden konnte; 4) syrupöse Massen D, aus dem Filtrat der Barytsalze der stickstoffhaltigen Säuren durch Eindampfen erhalten, wahrscheinlich Gemische, ebenfalls stickstoffhaltig.

Niederschlag A.

Der Niederschlag A. ist nur theilweise in Wasser löslich, auch nicht gänzlich in der Wärme; in Essigsäure löslich, leichter in der Wärme; in Kali leicht, in Alkohol von 88 p.C. nur zum Theil löslich; unlöslich in absolutem Alkohol, ebenso in Aether. In concentrirter Schwefelsäure nur theilweise in der Wärme unter Bräunung löslich. In Salzsäure ohne Farbenwechsel aus blau in violett, unter Braunfärbung nur theilweise löslich, auch in der Wärme. In Salpetersäure ist derselbe nur theilweise löslich auch in der Wärme ohne Gelbfärbung, und giebt beim Erkalten einen Niederschlag. Die essigsäure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Das Millon'sche Reagens giebt keine Reaction, wohl aber Kupfervitriol und Kali eine violette Lösung, wie bei den Proteinsubstanzen.

Flüchtige Fettsäuren B.

Der Hauptmenge nach Buttersäure. Es wurden die Barytsalze dargestellt, die in Wasser leicht löslich sind.

Stickstoffhaltige Säure und ihre Barytverbindung C.

Die stickstoffhaltige Säure C. durch Zersetzung ihres Barytsalzes mit Schwefelsäure erhalten, war das eine Mal eine feste körnige pulverige Masse, in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter jedoch in der Wärme; schwer löslich in verdünntem Alkohol; unlöslich in Alkohol von 88 p.C., ebenso in Aether. Die in den übrigen

360 Pott: Oxydationsversuche mit übermangansaurem

Versuchen als syrupöse Masse erhaltene Säure war in Wasser löslich, ebenso ihre Barytsalze, letztere aber unlöslich in Alkohol. Frisch gefällt sind sie flockig.

Syrupöse, stickstoffhaltige Massen D.

Sie enthalten meist einen festen Bodensatz, sind in Wasser löslich, leichter noch in der Wärme, ebenso leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Trocknen derselben im Wasserstoffstrome zur Analyse wurde wiederholt ein krystallinisches Sublimat, aus Benzoësäure bestehend, erhalten.

Quantitative Mengen der Oxydationsproducte.

Oxydations-Vers.	Niederschlag A.	Fettsaure Barytsalze B.	sticksth. Säure. Baryts. C.	Syrupöse Massen D.
1 : 1	18,59 p.C.	— p.C.	— p.C.	43,37 p.C.
2 : 1	3,42 „	6,12 „	8,02 „	38,12 „
3 : 1	2,90 „	3,61 „ (?)	11,17 „	34,52 „
4 : 1	Spur.	11,25 „	12,70 „	44,88 „
5 : 1	„	12,07 „	13,08 „	29,52 „
6 : 1	„	16,97 „	16,03 „	23,70 „
0,75 : 1	33,09 „	} 0,68 „	— „	20,20 „
0,50 : 1	59,21 „		— „	13,30 „
0,25 : 1	— „		— „	4,92 „

Betrachten wir zunächst die einzelnen Rubriken für sich, so ergibt sich zu dem Niederschlag A.: Es zeigt sich eine Abnahme desselben bei Zunahme des übermangansauren Kalis, eine Zunahme des Niederschlags bei Verminderung der Menge des übermangansauren Kalis; bei den fettsauren Barytsalzen B.: eine Zunahme der flüchtigen Fettsäuren bei Zunahme der Menge übermangansauren Kalis, das gleiche gilt für die stickstoffhaltige Säure C. Die syrupösen Massen D. nehmen ab, je grösser die Menge des angewendeten übermangansauren Kalis; für die Versuche 7—9 ergibt sich bei Verminderung des angewendeten übermangansauren Kalis eine Verminderung der syrupösen Massen.

Vergleichen wir nun die Mengenverhältnisse unter sich, so kann man daraus folgende Schlüsse ziehen. Eine

Abnahme des Niederschlags A., durch eine sich im Verhältniss steigernde Menge übermangansauren Kalis bewirkt, hat eine Zunahme der stickstoffhaltigen Säuren resp. Abnahme der syrupösen Massen und eine Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren zur Folge. Eine Zunahme des Niederschlags A. findet bei einer abwärts schreitenden Verminderung von übermangansaurem Kali statt. — Der dem Casein ähnliche Körper nimmt also ab, d. h. wird durch einen Ueberchuss von übermangansaurem Kali zum Weitern oxydirt, bis er endlich ganz verschwindet. Ob die Kälte oder Wärme eine Rolle bei der Oxydation spielen, wie es aber wohl anzunehmen, kann aus dem vereinzelt Versuch nicht genügend ersehen werden.

Die Analyse ergab für die einzelnen Oxydationsproducte folgende Resultate:

Analyse der Oxydationsproducte.

Niederschlag A.

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	49,40	6,81	16,12	27,67
2 : 1	49,78	7,23	—	—
3 : 1	50,00	7,32	—	—
—				
3 : 4	49,68	6,15	16,55	27,62
2 : 4	50,32	—	16,07	—
—				

Der Analyse nach ist es ein noch wenig oxydirtes Eiweiss, das freilich in seinen Reaktionen ein schon anderes Verhalten zeigt. —

Stickstoffhaltige Säure C.

a. Freie Säure.

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
2 : 1 } körnig,	38,23	6,06	10,68	45,03
3 : 1 } pulver.	37,63	5,83	11,34	45,20

362 Pott: Oxydationsversuche mit übermangansaurem

b. Barytsalze.

Oxydationsversuche.	C.	H.	Ba.	N.
—				
2 : 1	25,78	3,33	33,89	6,55
3 : 1	24,91	2,34	32,62	6,29
4 : 1	23,18	2,73	37,02	5,52
5 : 1	22,94	3,22	39,54	4,11
6 : 1	1) 21,46	2,44	39,94	4,62
	2) 21,68	2,17	39,84	

Aus obigen Zahlen, die für die Barytsalze durch die Analyse gefunden wurden, lässt sich nun folgender Schluss ziehen: Zunahme von übermangansaurem Kali hat eine Abnahme des C und N zur Folge, während der Wasserstoff fast constant bleibt.

Die freie Säure aus den Barytsalzen berechnet, gab für Versuch 2 und 3 folgende Zahlen:

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
2 : 1	38,26	4,96	9,76	47,02
3 : 1	36,97	3,47	9,33	50,33 u. s. w.

Syrupöse Massen D.

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	38,15	6,04	12,36	43,45
2 : 1	36,67	6,99	15,51	40,83
3 : 1	42,51	—	15,04	—
4 : 1	40,12	6,11	14,76	39,01
5 : 1	40,37	—	12,23	—
—				
1 : 4	42,68	6,46	13,02	37,84

Selbst diese syrupösen Massen, die wohl als Gemische anzusprechen sind, zeigen einen noch hohen Stickstoffgehalt.

Fassen wir noch einmal kurz das Resultat des Gefundenen zusammen, so wurden durch alle Versuche Oxydationsproducte mit einem hohen Stickstoffgehalt gefunden; es können daher diese Producte keineswegs ausser Acht bleiben, da sie zeigen, dass nur ein Theil als Ammoniak ausgeschieden wird, während der grösste Theil sich in den oben beschriebenen Oxydationsproducten wiederfindet.

Weitere Versuche verfolgten den Zweck, die stickstoffhaltigen Säuren näher zu erforschen; da dieser Theil der Arbeit aber noch nicht als abgeschlossen angesehen werden kann, möge das Folgende nur als vorläufige Notiz dienen.

Um der stickstoffhaltigen Säure näher zu kommen, wie sie durch Zersetzung durch Schwefelsäure aus ihrem Barytsalze gewonnen war, wurde, da sowohl mit neutralem, wie basisch essigsaurem Bleioxyd ein Niederschlag entstand, zur Lösung (freie Säure) neutrales essigsaures Bleioxyd gefügt, das Bleisalz abfiltrirt und zum Weiteren durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure das Salz gereinigt. Nach Filtration des schwefelsauren Bleioxyds wurde das Bleisalz dann von Neuem durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und zum öftern noch das Ausfällen und Zersetzen des Salzes wiederholt. Es liess sich im Filtrat des Salzes durch Ammoniak noch ein basischeres Salz ausfällen. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wurde eine grössere Ausbeute eines basischen Salzes als durch neutrales essigsaures Bleioxyd erzielt. — Das Filtrat von Bleisalz wurde vom Blei durch Schwefelsäure befreit und nach Filtration des schwefelsauren Bleioxyds durch öfteres Eindampfen und Wiederauflösen des syrupösen Rückstandes die Essigsäure verjagt, — Bezeichnen wir das Bleisalz und die aus ihr durch Zersetzung des Salzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Säure mit α , die syrupöse Mutterlauge des Bleisalzes mit β .

Säure durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff, Bleisalz α .

1. Die aus dem Bleisalz dargestellte Säure ist eine syrupartige Masse, in Wasser löslich, leichter noch in der Wärme. 2. Die Bleisalze sind in Wasser schwer löslich, leichter in der Wärme; schwer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Alkohol von 88 p.C., ebenso unlöslich in Aether. Frisch gefällt sind sie flockig, werden dann harzig, schmelzen, ähnlich dem äpfelsauren Bleioxyd.

Syrupöse Mutterlaugen der Bleisalze β .

Sie verhalten sich wie die Mutterlaugen der Barytsalze. Nach längerem Stehen schieden sie eine krystallinische, blätterige Masse aus, ob Benzoësäure, ist noch festzustellen. — Sie gaben ein krystallinisches Sublimat.

Analysen der durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellten Säuren, und der Bleisalze.

1. Säure durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	1) 45,53	5,84	13,31	35,32
	2) 45,44	5,88	13,06	35,62

2. Bleisalze.

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	Pb.
1 : 1	29,52	3,84	8,35	35,10
3 : 4	29,66	4,00	8,19	36,44

Aus obigen Salzen würde sich für die freie Säure folgende Zusammensetzung ergeben:

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	45,48	5,91	12,75	35,86
3 : 4	45,95	6,19	12,68	35,18

A n h a n g.

Auch aus den syrupösen Mutterlaugen der Barytsalze liess sich weiterhin durch essigsaures Bleioxyd ein Bleisalz fällen. Auch dieses so gewonnene Salz wurde durch Schwefelwasserstoff mehrfach zersetzt und von Neuem gefällt. Die Filtrate der Bleisalze wurden vom Blei durch Schwefelsäure befreit, das schwefelsaure Blei abfiltrirt, das Filtrat durch wiederholtes Eindampfen von der Essigsäure befreit. Eingedampft erstarrte es zu einem Syrup.

Norton: Weitere Mittheil. üb. das neue Platinchlorid. 365

Es wurden auf diese Weise die syrupösen Mutterlaugen der Barytsalze der ersten 6 Versuche verarbeitet.

Analyse des Bleisalzes aus der Mutterlauge der Barytsalze dargestellt.

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	Pb.
1 : 1	30,09	3,95	7,26	35,66

Diese Zahlen stimmen ziemlich mit denen der vorerwähnten Bleisalze. Es wäre somit ein Mittel gefunden, die syrupösen Massen, die immerhin die Hauptmenge der Oxydationsproducte bilden, weiter zu verarbeiten.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf bei Bonn.

Weitere Mittheilung über das neue Platinchlorid;

von

Sidney A. Norton.

Im December 1870 Bd. 2, S. 469 dieses Journals habe ich mitgetheilt, dass durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Platinchlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von salpetersaurem Silber (2 Mol.) neben der unlöslichen Doppelverbindung von Chlorsilber mit Platinchlorid, eine gelbrothe Flüssigkeit entsteht, woraus nach dem Eindampfen beim Stehen über Schwefelsäure ein von dem gewöhnlichen Chlorplatin ganz verschiedenes, Krystallwasser enthaltendes Platinchlorid in schönen Krystallen anschießt, welches an der Luft nicht zerfliesst, und welches nach Vermischen mit Salmiaklösung erst bei längerem Stehen oder Erhitzen Platinsalmiak liefert.

Ich habe grössere Mengen dieses schön krystallisirten Chlorplatins dargestellt, das gepulverte Salz zwischen