

hier beim Erkalten nadelförmige Krystalle, welche in Alkohol löslich sind.

Das lufttrockene Kalksalz der Milchsäure enthält 29,2 % Wasser, und 18,2 % Kalk, das Zinkoxydsalz 18,2 % Wasser und 27,3 % Zinkoxyd.

§ 223. In den meisten Eigenschaften gleicht der Milch- die ihr homologe Glycolsäure, welche man u. A. im Saft unreifer Trauben aufgefunden hat. Dieselbe kann aus Aetherlösungen krystallinisch erhalten werden, schmilzt bei 78—79°, destillirt mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt. Ihr Baryumsalz ist in 7,9 Th. kalten Wassers löslich, ihr Calciumsalz, welches in seidenglänzenden Nadeln erhalten werden kann, erst in 80,8 Th., ihr krystallinisches Zinksalz in 31,6 Th., ihr gleichfalls krystallinisches neutrales Bleisalz in 31,17 Th. Sehr schwerlöslich ist der mit bas. Bleiacetat entstehende Niederschlag (ca. 10000 Th.), der sich mit Erfolg bei der Abscheidung der Glycolsäure verwenden lässt und der durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure in das vorerwähnte neutrale Bleisalz umgewandelt werden kann. Auch diese Säure lässt sich leicht durch Aether ausschütteln. Ihr Kalksalz enthält 23,09 % Kalk, ihr neutrales Bleisalz 62,48 % Bleioxyd.

Eiweisssubstanzen etc.

§ 224. In § 95 ist empfohlen worden, zur Berechnung der Menge der Eiweisssubstanzen das Resultat der Stickstoffanalysen mit 6,25 zu multipliciren. Letztere Zahl hat zur Voraussetzung, dass die Eiweisssubstanzen 16 % Stickstoff enthalten¹⁾. Von verschiedenen Seiten ist nun aber schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass der Stickstoffgehalt der meisten Eiweisssubstanzen höher als 16 % ist und namentlich bei den Analysen von Getreidearten, Hülsenfrüchten, Oelsamen etc. durchschnittlich zu mindestens 16,60 % angenommen werden kann, dass es deshalb besser sei den

¹⁾ Früher hat man wohl unter Annahme eines Gehaltes von 15,6 % Stickstoff mit 6,33 multiplicirt. In Bezug auf die Stickstoffanalyse hat schon v. d. Burg (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 322 — 1865), desgl. Nowak *ibid.* B. 11 p. 324 (1871), Seegen u. Nowak *ibid.* B. 12 p. 316 (1873), *ibid.* B. 13 p. 460 (1874) darauf hingewiesen, dass die Methode von Varrentrapp u. Will bei Alkaloiden, Eiweisssubstanzen etc. den Gehalt an Stickstoff zu niedrig finden lässt. Andererseits hat Meusel (*ibid.* B. 5 p. 197 — 1866) sich veranlasst gesehen, hiergegen sich auszusprechen. Auch Märcker hat in den *Annal. d. Landwirthsch.* Jg. 12 p. 619 nachgewiesen, dass der Fehler nicht so gross ist, falls man nur mit magnesiafreiem Natronkalk arbeitet. Siehe ferner Kreuzler in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* B. 12 p. 354 (1873), Märcker *ib.* p. 221, Märcker u. Abesser *ib.* p. 447, Johnson *ib.* 446, Ritthausen *ib.* B. 13 p. 240 (1874), Settegast *ib.* B. 17 p. 501 (1878). Ueber Stickstoffbestimmung siehe ferner Nowak in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* B. 12 p. 102 (1873), desgl. Makris *ib.* B. 16 p. 249 (1877), Habermann *ib.* B. 17 p. 376 (1878), Pflüger in *Arch. f. ges. Phys.* B. 18 p. 117 (1879), Hanko in den *Ber. d. d. chem. Ges.* B. 12 p. 451 (1879), Schiff in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 195 p. 293, Ritthausen in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 18 p. 601 (1879).

Factor 6,0 anzuwenden. Aber auch dieser wird bei solchen Pflanzentheilen, welche reich an Conglutin oder Gliadin sind (Lupinensamen, Mandeln, Paranuss; Weizen etc.), noch wenig genügende Resultate liefern¹⁾, denn im Conglutin sind 18,4 %, im Gliadin (§ 235) 18,1% Stickstoff gefunden. Ritthausen rath deshalb, im Falle grössere Mengen der letzteren Substanzen vorliegen, den Factor 5,5 zu benutzen.

§ 225. Hat der in § 93 beschriebene Versuch die Anwesenheit von Legumin (Pflanzencasein) ergeben, so kann man noch einen zweiten folgen lassen, bei welchem man das feingepulverte Object unter Vermeidung aller Erwärmung, am besten bei 4—5° ca. 5 Stunden lang unter häufigem Umrühren macerirt, dann bei derselben Temperatur decantiren lässt, die Flüssigkeit vom Unlöslichen abhebt, letzteres nochmals in ähnlicher Weise extrahirt und in der früher beschriebenen Weise das Legumin fällt²⁾.

Bei allen diesen Versuchen ist dringend anzurathen, Extraktionen, Decantirungen, Filtrationen etc. so vorzunehmen, dass der Luftkohlensäure möglichst wenig Zutritt gestattet wird. Letztere würde in den meisten Fällen insofern einen Fehler veranlassen, als sie dem Legumin nah verwandte (vielleicht identische) Eiweisssubstanzen — Globulin, Pflanzenvitellin — ganz oder theilweise fällt.

Man muss weiter, wenn das Object nicht zuvor völlig entfettet wurde (was durch Petroläther nicht immer zu erreichen ist), den Leguminniederschlag zuletzt mit absol. Alkohol und mit Aether behandeln, weil das Legumin in der Flüssigkeit etwa noch suspendirte Fetttropfen einschliesst, die in dieser Weise fortzunehmen sind.

§ 226. Bemerkenswerth ist endlich, dass, wie Ritthausen beobachtet hat, manche frischgepulverte Samen eine stark saure Reaction besitzen, welche beim Aufbewahren des Pulvers abnimmt. Da nun in stark sauren Flüssigkeiten Legumin weniger gut aufgenommen wird, wie in neutralen oder alkalischen, da, wie Weyl³⁾ behauptet, frische Pflanzensamen überhaupt kein Casein enthalten, ja nach seiner Ansicht die so bezeichnete Substanz erst während der Bearbeitung aus Vitellin und Myosin hervorgeht, so können hierdurch Differenzen erlangt werden, welche höchst unbequem sind. Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass aus manchen leguminhaltigen Pflanzentheilen reines Wasser überhaupt nur sehr kleine Mengen desselben fortnimmt, dass die grössere Menge erst an alkalihaltiges Wasser abgegeben würde. Diesen Rest des Legumins (Caseins⁴⁾,

¹⁾ Vergl. Ritthausen „Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte etc.“ Bonn 1872 p. 237.

²⁾ Vergl. Ritthausen a. a. O. p. 144.

³⁾ „Beitr. z. Kenntniss thier. u. pflanz. Eiweisskörper“. Diss. 1877.

⁴⁾ Die hier erwähnten Substanzen stimmen in den meisten Eigenschaften mit einander überein, gewisse Differenzen kommen aber doch vor. So ist z. B. Glutencasein reicher an Schwefel, leichter löslich in Essigsäure als Legumin.

Glutencaseins, Conglutins, Pflanzenfibrins) werden wir demnach bei Behandlung des in Wasser unlöslichen Theiles der Pflanzensubstanz durch Extraction mit (1—2 pro mille) Natron- oder Kalihydratlösung (§§ 103—106) finden. Es ist gut, falls man Legumin zu erwarten hat, auch hier bei 4—6° die Extraction etc. zu bewerkstelligen. (Siehe übrigens § 233.)

Natürlich müsste man, falls gleichzeitig die Anwesenheit von Metarabinsäure (§ 195) vermuthet werden kann, zunächst eine summarische Bestimmung vornehmen, dann aber durch die Stickstoffanalyse in einem Theile des Niederschlages das Legumin feststellen.

Versuchen kann man auch hier, ob man in dem durch kalihaltiges Wasser angefertigten Auszuge eine Fällung von Globulinsubstanzen (Vitellin, Myosin) mit Kohlensäure erreichen kann (§ 93), in welchem Falle man den durch ein Saugfilter schnell abgetrennten Niederschlag, mit 40—50 procentigem Weingeist, dann mit abs. Alkohol und Aether auswäscht und wägt.

§ 227. Ist ein Pflanzentheil, wie z. B. der Same der Parannuss¹⁾ reich an Vitellin (Aleuron etc.), so lassen sich mitunter die Körner desselben aus dem feinen Pulver durch Abschlämmen mit Provenceöl²⁾ oder einem Gemenge desselben mit Petroläther³⁾ wenigstens theilweise isoliren. Sie lösen sich nach Entfettung durch Petroläther in Wasser von 30—40° und werden aus dieser Lösung durch Kohlensäure wiederum gefällt. Um sie krystallinisch zu erhalten, digerirt man den Niederschlag bei 35° mit gebrannter Magnesia, filtrirt warm und lässt erkalten. Schmiedeberg hält diese Krystalloide und das Aleuron für Verbindungen von Vitellin mit Alkalien, alkal. Erden oder Magnesia. Die Krystalle sind doppelbrechend.

§ 228. Als Unterschied des in Pflanzen vorkommenden Vitellins vom Pflanzen-Myosin giebt Weyl⁴⁾ an, dass ersteres bei ca. 10% Chlornatriumgehalt der Lösung bei 75° coagulirt, letzteres unter denselben Umständen schon bei 55—60°. Myosin, welches man jetzt auch in Kartoffeln aufgefunden hat, geht in Solution, wenn man den in reinem Wasser schwerlöslichen Antheil der Pflanzensubstanz mit 10 procentiger Kochsalzlösung behandelt. Hängt man in den so erlangten Auszug, den

Ritthausen rüth die Bezeichnung Casein als Gruppenbezeichnung und die beiden eben erwähnten Namen als Artnamen zu verwenden.

¹⁾ Auch im Samen von Pinus Cembra kommt eine solche Substanz vor. Vergl. Schuppe in der Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. 1880 p. 520.

²⁾ Vergl. Maschke im Chem. Ctrbl. Jg. 1858 p. 864 und Sachsse im Chem. Ctrbl. Jg. 1876 p. 583.

³⁾ Vergl. Schmiedeberg in der Zeitschr. f. phys. Chem. B. 1 p. 206 (1877), Ritthausen im Arch. f. die ges. Physiol. B. 16 p. 301.

⁴⁾ a. a. O.

man durch wenig Natriumcarbonat neutral macht, Stücke von Steinsalz, so wird es allmählig niedergeschlagen. Durch wenig Wasser kann es wieder in Lösung gebracht werden. Hat man Vitellin und Myosin zusammen in Solution, so verdünnt man zunächst mit viel Wasser, fällt beide durch Kohlensäure, löst in verd. Kochsalzlösung und nimmt die Coagulation bei den oben angegebenen Temperaturen vor.

§ 229. Für Eiweiss aus Blutserum, Eiern etc. kann man mitunter mit der in § 95 angegebenen Probeflüssigkeit titrimetrische Bestimmungen vornehmen, die ein ziemlich gutes Resultat liefern. In einer grösseren Versuchsreihe, welche Liborius¹⁾ in meinem Laboratorium ausführte, fand er, dass 1 g wasserfreien Tannins unter den angegebenen Verhältnissen 1,6061 g Albumin aus Hühner-eiweiss, 1,7645 g Albumin aus Blutserum, 1,5445 g Casein aus Milch präcipitiren, d. h. 1 CC. obiger Lösung 0,0282 g Hühneralbumin, 0,0303 g Serumalbumin und 0,0266 g Casein. Aber schon, wenn man Eiweiss-harn auf diesem Wege titrimetrisch untersuchen wollte, ergaben die Versuche sehr wenig Uebereinstimmung. Bei einer Fortsetzung dieser Arbeit, welche Girgensohn übernahm²⁾, fand sich, dass auch in den Fällen, wo bei der Untersuchung von Harn die Titrirung unzulässig, weil offenbar verschiedene Eiweisssubstanzen mit ungleichem Wirkungswerth dort vorliegen können, die Fällung ein brauchbares Resultat ergeben kann, wenn man sie in eine gewichtsanalytische umwandelt. Liborius, Girgensohn und später Taraskewicz³⁾ haben gezeigt, dass bei Eiweiss- und Caseinlösungen die Fällung, voraussetzt, dass ein bestimmter Ueberschuss von Tanninsolution angewendet wird, so vollständig werden kann, dass sich im eingedampften Filtrate kein Stickstoff mehr auffinden lässt. Desgleichen haben Girgensohn und Taraskewicz nachgewiesen, dass der Niederschlag fast aschenfrei fällt und beim Auswaschen mit reinem Wasser, wenn dies nicht unnöthig lange geschieht, nicht verändert wird, dass er aber, wenn man ihn noch feucht in Alkohol suspendirt und dann aufkocht, alle Gerbsäure an den letzteren abgibt, während die Eiweisssubstantz ungelöst bleibt.

Dass auch das Pflanzeiweiss sich ähnlich verhält, haben einige Versuche, welche Cramer-Dolmatow ausgeführt hat⁴⁾, ergeben. Sie haben auch gezeigt, dass ein und dieselbe Pflanze Auszüge giebt, welche beim Titriren mit dem Reagens übereinstimmende Resultate liefern. Weiteren Versuchen muss es aber vor-

¹⁾ „Beitr. z. quantitativen Eiweissbestimmung.“ Diss. Dorpat 1870.

²⁾ „Beitr. z. Albuminometrie und z. Kenntniss der Tanninverbind. d. Albuminate.“ Diss. Dorpat 1872.

³⁾ „Einige Methoden zur Werthbestimmung der Milch.“ Diss. Dorpat 1873.

⁴⁾ Die Arbeit wurde als Candidatenschrift benutzt, ist aber nicht weiter publicirt.

behalten bleiben, festzustellen, bei welchen pflanzlichen Eiweisssubstanzen etwa auch eine Bestimmung durch Titriren auf diesem Wege versucht werden kann.

§ 230. Im allgemeinen wird auch die gewichtsanalytische Bestimmung mit Tannin eine grössere Menge von in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen zum Nachweis bringen, wie die in § 94 erwähnte Methode der Coagulation. Die Ursache hierfür ist theils in Mängeln der letzteren, theils darin zu suchen, dass eine Anzahl eiweissartiger in Wasser löslicher Substanzen durch Kochen mit verd. Essigsäure aus der Solution überhaupt nicht wieder ausgeschieden werden, während sie, wie gesagt, durch Tannin fällbar sind. Aus diesem Grunde wird die Tannin-Methode in ihren Resultaten mehr Uebereinstimmung mit der Methode der Alkoholfällung geben. Trotzdem rathe ich aber, die Methode der Coagulation nicht unbenutzt zu lassen, eben weil es sich um ganz verschiedene Substanzen handeln kann. Geben beide Arten der Untersuchung sehr verschiedene Resultate, d. h. fällt Tannin viel mehr, als die Coagulation ergab, so ist Grund zur Annahme vorhanden, dass neben eigentlichem Pflanzeneiweiss etc. noch eine andere, durch Kochen nicht coagulirbare Albuminsubstanz anwesend sei. Nur wenn die Differenzen der beiden Bestimmungen nicht gross sind, darf man erwarten, dass nur Pflanzeneiweiss vorliege, dessen Menge man aus dem Ausfall der Tanninfällung berechnet.

Um übrigens die Coagulationsprobe möglichst zuverlässig zu erhalten, habe ich den Zusatz von Chlornatrium, das anfängliche Auswaschen mit kochendem Wasser und das spätere Aussüssen mit verd. Weingeist empfohlen. Bei Abwesenheit von Chlornatrium ist in der Regel die Fällung weniger vollständig, und längeres Auswaschen, namentlich mit kaltem Wasser, bringt wieder einen Theil des Albumins in Lösung.

Mit dem Albumin würden auch eine Anzahl von Substanzen ganz oder theilweise gefällt werden können, welche wohl in mehrfacher Beziehung mit den Eiweisssubstanzen übereinstimmen, aber doch, trotzdem sie chemisch noch sehr wenig untersucht sind, nicht ohne Weiteres mit ihnen identificirt werden dürfen. Es sind dies die sogenannten Fermentkörper. Mit dem Albumin theilen sie den Stickstoffgehalt, die Fällbarkeit durch starken Alkohol etc. Sie werden auch wohl grösstentheils wie, oder doch in Gemeinschaft mit Albumin beim Kochen ihrer wässrigen Solutionen coagulirt. Was sie vom Albumin unterscheidet, ist eben ihre fermentartige Wirkung, die beim Kochen mit Wasser verloren geht, sich aber in sehr verschiedener Weise äussert. Diastase saccharificirt wie Speichel das Stärkemehl, Invertin macht aus Saccharose Invertzucker. Dem Pepsin verwandte pflanzliche Fermente (Papayotin) peptonisiren Eiweiss etc., Myrosin zerlegt Myronsäure, Emulsin

wirkt zersetzend auf Amygdalin, aber Emulsin kann nicht Myronsäure zerlegen und Invertin nicht Stärkemehl in Maltose und Dextrin umwandeln etc. Leicht ist es deshalb, im Malz Diastase, in Hefe Invertin, in Mandeln Emulsin, in Senfsamen Myrosin, welche man dort vermuthet, darzuthun, indem man die Wirkung der betreffenden Auszüge auf Kleister, Rohrzucker, Amygdalin, Myronsäure studirt. Die Verflüssigung des Kleisters, die Umwandlung von Rohr- in Invertzucker, die Entwicklung von Blausäure und Bittermandelöl, von Senröl etc. erfolgen so prompt und sind so in die Augen fallend, dass uns für diesen qualitativen Nachweis nichts zu wünschen übrig bleibt. Schwer aber ist es, bei der Mannigfaltigkeit der Fermente und ihrer Wirkungen, auf die Gegenwart derselben in bisher unbekanntem Pflanzentheilen etc. zu prüfen, denn — ein allgemeines Reagens auf Fermente, welches hier benutzt werden könnte, kennen wir bisher nicht. Allerdings hat man darauf aufmerksam gemacht, dass die Fermente aus wässrigen Solutionen von Wasserstoffsperoxyd, welche mit Guajactinctur versetzt sind, rasch Sauerstoff, der eine Bläuung des Gemisches verursacht, frei werden lassen. Es ist aber doch wohl kaum zu erwarten, dass allen Fermenten diese Eigenschaft zukommt und dass sie ihnen allein eigenthümlich ist.

§ 231. Eine andere summarische Bestimmung der in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen kann — aber nur bei Abwesenheit von Gerbsäure und anderen durch das Reagens fällbaren Stoffen — mit Hilfe von überschüssigem Kupferacetat ¹⁾ bewerkstelligt werden, indem man den durch dieses bewirkten Niederschlag abfiltrirt, trocknet, wägt, dann verbrennt und das als Rückstand bleibende Kupferoxyd vom Gewichte des Niederschlages subtrahirt. Sind sonstige durch Kupferacetat fällbare Substanzen wie Säuren etc. vorhanden, so kann man gleichfalls mit demselben fällen, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen trocknen wägen und aus einer anzustellenden Stickstoffanalyse die in ihm vorhandene Eiweisssubstanz berechnete. Dass der Niederschlag sehr schwerlöslich und dass er fast die gesammte Quantität des in Wasser löslichen Albumins, Caseïns etc. einschliesst, haben Versuche von Ritthausen ²⁾ und Taraczewicz ³⁾ bewiesen.

¹⁾ Bei einigen Albuminsubstanzen ist jedenfalls ein bedeutender Ueberschuss zur vollständigen Fällung nöthig. Bei einem Versuche, den Taraczewicz mit Caseïn ausführte, fällte 1 g Kupferoxyd als Acetat 4,19 g Caseïn, es musste aber zur völligen Präcipitation die 4,55 g Oxyd entsprechende Acetatenmenge zugesetzt werden.

²⁾ a. a. O. p. 34 etc. u. Ritthausen u. Settegast im Arch. f. d. ges. Physiol. B. 16 p. 293 (1877). Siehe auch Mörner im Upsala Läkarefören. Forhandl. B. 12 p. 475 (1877) u. Fassbender in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 1818 (1880).

³⁾ „Einige Methoden zur Werthbest. d. Milch.“ Diss. Dorpat 1873.

§ 232. Sestini ¹⁾ hält es für zweckmässig, die Fällung mit Bleiacetat auszuführen. In Fällen, wo man in Wasser lösliche Amide und andere fremde in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen vermuthet, räth er, um die für diese abzuziehende Stickstoffmenge zu erfahren, zunächst eine summarische Stickstoffbestimmung vorzunehmen, dann eine gewogene Menge der Originalsubstanz mit Wasser eine Stunde zu kochen, dann mit Milchsäure deutlich sauer zu machen, mit Bleiacetat zu mengen, zu filtriren und den unlöslichen Antheil des Gemisches nach dem Trocknen auf seinen Stickstoffgehalt zu prüfen. Er setzt voraus, dass unter diesen Umständen aller nicht Eiweisssubstanzen angehörige Stickstoff in das wässrige Filtrat übergehe und dass die im unlöslichen Rückstande vorhandene Stickstoffmenge den löslichen und unlöslichen Albuminaten entspreche.

Auch einige der als Gruppenreagentien für Alkaloide benutzten Substanzen — Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid etc. — fällen die Albuminsubstanzen (§ 63) und Phosphorwolframsäure würde man, da sie Peptone nicht fällt, gebrauchen können, wo in Pflanzenauszügen diese Peptone nach Beseitigung der Eiweisssubstanzen aus der Stickstoffmenge berechnet werden sollen ²⁾.

Zur Bestimmung der im Wasserauszuge eines Pflanzentheiles neben Amidem etc. vorhandenen Eiweisssubstanzen empfahl ferner Church ³⁾ Fällung derselben durch Phenol und Berechnung aus der im Niederschlage vorhandenen Stickstoffmenge.

Nach den Erfolgen, welche ich bisher mit der Phenolfällung von Albumin etc. erhalten habe, muss ich, ebenso wie Sestini, bezweifeln, dass es immer gelingen wird, auf diesem Wege eine vollständige Abscheidung der Albuminsubstanzen zu erreichen.

§ 233. Ebenso wie durch Behandlung des mit Wasser erschöpften Antheiles der Pflanzensubstanz mit verd. Kali- oder Natronlauge häufig Albuminsubstanzen in Lösung gebracht werden können, gelingt dies, wenn man obigen Antheil mit verdünnter Salzsäure (im CC. 0,0212 g wasserfreie HCl) extrahirt (Glutenfibrin § 235, Gliadin und Mucedin). Die auf diese beiden Arten in Lösung gebrachten Eiweisssubstanzen scheinen aber nicht immer identisch zu sein, wenigstens fand Wagner, dass die Mengen der aus dem mit Wasser erschöpften Pflanzentheile durch Alkali und Säure extrahirten Eiweisssubstanzen einander nicht entsprechen (vergl. auch §§ 111 und 106). Immerhin kann es in manchen Fällen wünschenswerth sein, festzustellen, wieviel dem Eiweiss ver-

¹⁾ Landwirthsch. Versuchsst. B. 20 p. 305 (1878).

²⁾ Siehe Schulze u. Barbieri in den Landwirthsch. Versstat. B. 26 p. 213 (1881).

³⁾ ib. p. 193. Siehe auch Sestini a. a. O.

wandte Substanzen der Einwirkung des Wassers, verd. Natronlauge (conf. § 226) und verd. Salzsäure widerstehen.

Ebenso wird es zur Beurtheilung des Nährwerthes einzelner Pflanzentheile wünschenswerth werden, durch Stickstoffanalysen festzustellen, wieviel Proteïnsubstanzen nach Behandlung mit Wasser durch die combinirte Wirkung von Salzsäure und Pepsin in Lösung gelangen. Nach den mir bisher vorliegenden Erfahrungen scheinen manche Pflanzentheile an Wasser, Salzsäure und Pepsin mehr solcher Substanzen abzugeben, wie an die gleiche Menge von Wasser und Salzsäure allein¹⁾. Ich möchte rathen, zu diesen Versuchen auf je 2 g der zu untersuchenden feingepulverten Substanz 100 g Wasser, 1 g 33procentiger Salzsäure und 0,1 g Pepsin, von dessen Wirksamkeit man sich durch Vorversuche überzeugt hat, anzuwenden. Sollte das Object stärkemehltreich sein, so wäre es rathsam, das Amylon zuvor in Maltose und Dextrin umzuwandeln. (Aufkochen mit dem Wasser, Abkühlen auf 40°, vierstündige Digestion bei dieser Temperatur nach Zusatz von 0,005 g wirksamer Diastase.)

§ 234. Von den in Wasser unlöslichen Eiweisssubstanzen nehmen einige unsere Aufmerksamkeit dadurch in Anspruch, dass sie sich als in Weingeist löslich erweisen²⁾. Es sind dies die als Glutenfibrin, Gliadin (oder Pflanzenleim, Glutin) und Mucedin benannten Körper. Alle drei sind mit Sicherheit bisher wohl nur in Samen aufgefunden. Bei der Extraction des Untersuchungsobjectes mit kaltem Wasser werden sie ungelöst bleiben, oder es wird doch höchstens das Mucedin theilweise in Solution gehen. Von verdünnten Alkalilösungen, wie man sie (§ 226) zur Extraction des Glutencaseïns anwendet, würden sie mit in Lösung gebracht. Aus letzterem Grunde ist es besser, wo diese drei Substanzen aufgesucht werden sollen, ihre Extraction mittelst Weingeist derjenigen des Glutencaseïns durch Alkali voraufgehen zu lassen, bei welcher aber ein Theil des Glutenfibrins und wenig Gliadin zurückbleibt, die man später in Gemeinschaft mit dem Caseïn (§ 226) findet. Der zur Extraction des Mucedins, Gliadins und eines Theiles des Glutenfibrins benutzte Weingeist wird am besten kalt angewandt und in einer Concentration zwischen 60 und 80 %. Die Einwirkung muss lange andauern und mehrfach mit neuen Mengen Weingeist wiederholt werden. Alle Weingeistauszüge werden vereinigt und destillirt, bis eine Flüssigkeit von der Concentration des 40–50procentigen Weingeistes zurückbleibt (nicht weiter). Beim Erkalten scheidet sich

¹⁾ Siehe Kessler, „Versuche über die Wirkung des Pepsins auf einige animal. u. vegetab. Nahrungsmittel“. Diss. Dorpat 1880.

²⁾ Im Folgenden gebe ich im Wesentlichen das wieder, was Ritthausen in seinen „Eiweisskörpern“ über sie mittheilt.

dann zunächst eine schleimige klare Masse, grossentheils Glutenfibrin, gemengt mit einigen Flocken von Glutencasein und eventuell Fett, das man aber besser vor der Einwirkung des Weingeistes durch Petroläther entfernt, ab. Destillirt man die von dieser abgegossene Flüssigkeit weiter, bis der grössere Theil des Alkohols verdunstet ist, so scheidet sich ein zweiter ähnlicher Niederschlag ab, welcher grösstentheils aus Gliadin und Mucedin besteht. Auch aus der über ihm stehenden Flüssigkeit kann man, falls man die stark saure Reaction derselben (saure Phosphate) durch etwas Kalilauge aufgehoben und noch etwas weiter eingedampft hat, beim Abkühlen noch eine dritte Fällung, gleichfalls vorzugsweise Gliadin und Mucedin, erhalten.

Alle diese Präcipitate werden mit abs. Alkohol so lange im Mörser durchgearbeitet, bis sie starr und fest geworden sind ¹⁾. Ist Fett zugegen, so wird dieses aus der in möglichst kleine Stücke zerrissenen Masse durch Aether extrahirt.

Eine Methode, um das Glutenfibrin aus dem betreffenden Niederschlage rein und vollständig, wie es die quantitative Analyse verlangt, abzuscheiden, fehlt bisher. Ebenso mangelt uns ein Verfahren, um Gliadin und Mucedin für quantitative Zwecke zu trennen. Wir müssen uns deshalb mit summarischen Bestimmungen und mit der Anstellung einiger qualitativer Reactionen begnügen, welche den Beweis liefern, dass einer oder mehrere der hier besprochenen Körper vorliegen.

§ 235. Das Glutenfibrin ist in Wasser und abs. Alkohol unlöslich, in warmem Weingeist von 30—70% löst es sich leicht ²⁾, wird aber beim Abkühlen wieder theilweise abgeschieden. Auch kalter Alkohol von 80—90% löst Glutenfibrin. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er in eine gelatinöse Substanz umgewandelt, welche in Weingeist, Säuren und verd. Alkalilösungen nicht mehr löslich ist. In verd. (Essig-, Citronen-, Aepfel-, Wein-, Salz-) Säuren und Alkalisolutionen geht Glutenfibrin schon in der Kälte leicht über. Mit Ammoniak, Kalk- und Barytwasser wird es gelatinös. Aus sauren Lösungen wird es durch Alkali, aus alkalischen beim Neutralisiren durch Säure abgeschieden, auch durch Kupferacetat wird es gefällt ³⁾.

¹⁾ Dabei geht etwas Glutenfibrin in den Alkohol, welches später wieder durch Aether abgeschieden werden kann.

²⁾ Werden solche Lösungen concentrirt, so scheidet sich Fibrin auf der Oberfläche als weiche Haut, die sich beim Umrühren löst, aber bald wieder erneuert, aus. Diese Eigenschaft kommt beim Gliadin und Mucedin nicht vor.

³⁾ In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Glutenfibrin das sog. Maisfibrin überein, dasselbe hat aber nur 15,5% N. (gegen 16,9) und ist in verd. Essig-, Wein-, Oxal-, Citronensäure nur theilweise oder nicht löslich. Ueber eine andere in Weingeist lösliche Eiweisssubstanz hat kürzlich Zander (Chemisches über die Samen des Xanthium Strumarium. Diss. Dorpat 1881) berichtet.

Gliadin ist durch seine zäh-schleimige Consistenz charakterisirt. Es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, giebt beim Kochen mit demselben grössere Mengen in Solution, wird dabei aber theilweise, ähnlich wie das vorige, zerlegt. Auch Gl. ist in abs. Alkohol unlöslich, löst sich aber in Weingeist von 60—70 % sowohl in der Kälte wie namentlich leicht beim Erwärmen. Gegen verd. Säuren und Alkalisolutionen verhält es sich im Ganzen ähnlich dem Glutencasein, es wird aber auch von Ammoniak, Kalk und Barytwasser gelöst. Mit conc. Salzsäure giebt es beim Kochen eine bläulich braune Lösung. Quecksilberchlorid fällt nicht; mit Kupferacetat kann Gliadin niedergeschlagen werden. Auf den hohen Stickstoffgehalt des Gliadins wurde schon in § 224 aufmerksam gemacht.

Mucedin ist weit weniger zäh und elastisch wie Gliadin, in Weingeist von 60—70 % leichter löslich als dieses. Aus kalter Lösung wird es durch Alkohol von 90—95 % in Flocken oder bröcklichen Massen abgeschieden (Gliadin wird milchig). Mit Wasser giebt es beim Aufrühren eine trübe schleimige Flüssigkeit, die sich beim Stehen wieder absetzt. Erwärmt, wird dann aber das Wasser trübe und erhält sich lange Zeit unverändert, bis sich zuletzt eine zäh-flockige Masse abscheidet, die nur theilweise in Weingeist und Essigsäure löslich ist. Im Uebrigen gleicht es ziemlich genau dem Gliadin. (Vergl. auch § 237.)

§ 236. Glutencasein, Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin sind die Hauptbestandtheile des sogenannten Klebers, dessen Bedeutung als Nahrungsmittel etc. eine so bedeutende ist. Zu einer summarischen „Kleberbestimmung“ werden in der Regel ca. 10—20 g des feinen Mehles mit destillirtem Wasser zu einem Brei gemacht, dieser in feinem Beuteltuch eingeschlagen und in destillirtem oder Regenwasser so lange ausgewaschen, bis bei der letzten Portion des Waschwassers nach längerem Stehen nur noch Spuren von Stärkemehl abgesetzt werden. Darauf wird abgepresst, der Kleber sorgfältig vom Beuteltuch abgeschabt, auf Uhrgläsern, zuletzt bei 115—120° getrocknet und — eventuell nach dem Pulvern — nach Annahme constanten Gewichtes die Menge desselben festgestellt. Zweckmässig ist es ¹⁾, bei dieser Kleberprobe eine gewogene Menge (1—2 g) ausgegohrener und gut gewaschener Kleie zuzusetzen, deren Gewicht natürlich später von dem des Klebers abzuziehen ist.

§ 237. Wenn man nach §§ 103 und 226 Metarabinsäure und in Wasser schwerlösliche Eiweisssubstanzen ermitteln will, wird man, wie schon früher angedeutet wurde, nicht selten beobachten, dass die Menge der aus der Alkalilösung durch Säure und Alkohol gefällten Substanzen kleiner ist, wie die Quantität der

¹⁾ Vergl. Arch. f. Pharm. B. 195 p. 47 (1871).

durch Alkali extrahirten. Es ist demnach ein Theil der letzteren im Filtrate zu suchen, welcher beim Eindampfen denn auch neben Natriumacetat Schleim- oder Eiweisssubstanzen etc. erhalten wird (§ 107). In den hier vorhandenen Eiweisskörpern können wir nach dem in §§ 234 und 235 Mitgetheilten namentlich die dort besprochenen Kleberbestandtheile (incl. Glutencasein), resp. deren nächste Umwandlungsproducte erwarten. Wir können sie, nachdem wir den grösseren Theil des Weingeistes abdestillirt haben, durch Kupferacetat ausfällen und nach § 231 ihre Menge berechnen.

Was durch dieses Reagens nicht niedergeschlagen wird, werden meistens wohl Verwandte resp. Abkömmlinge des Pflanzenschleimes sein, deren Summe man bestimmt, indem man das Filtrat zur Beseitigung des Kupferüberschusses mit Schwefelwasserstoff behandelt, eindampft, bis zu constantem Gewicht trocknet, wägt und vom Gewichte des Rückstandes das Natriumacetat abzieht.

In Bezug auf letzteres will ich weiter noch bemerken, dass man es nicht aus der Menge zugesetzter Natronlauge berechnen darf, sondern dass man es feststellen muss, indem man einen Theil des Trockenverlustes einäschert und die Menge des Natriumcarbonates in der Asche auf Acetat umrechnet. Bei manchen in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen ergab sich die Natronmenge in der Flüssigkeit bedeutend kleiner, wie sie nach der Rechnung erwartet wurde. Es wurde demnach von Bestandtheilen des in der Flüssigkeit unlöslichen Rückstandes Natron zurückgehalten.

§ 238. So gut wie gar nichts wissen wir über die Stickstoffsubstanzen, welche von Wasser, Alkohol, verd. Natronlauge nicht aus Pflanzentheilen extrahirt werden. Dass sie mitunter z. Th. noch durch Salzsäure und Pepsin in Lösung gebracht werden, habe ich in § 234 gesagt, dass dem aber auch nicht so sein kann, beweisen die schon § 106 citirten Untersuchungen Treffner's über die chemische Zusammensetzung der Moose. Ich will hier nur darauf aufmerksam machen, dass es nicht zulässig ist, sie ohne Weiteres bei Beurtheilung des Nährwerthes eines Pflanzentheiles als Eiweisssubstanzen in Rechnung zu bringen.

Aminverbindungen.

§ 239. Um zu erkennen, ob eine Aminbase ein Monamin sei, kann man nach A. W. Hofmann die sog. Isonitrilprobe benutzen. Beim Erwärmen mit alkohol. Kalilauge und Chloroform geben nur die Monamine den charakteristischen Geruch des Isonitrils.

Eine andere Reaction für Monamine beruht darauf, dass dieselben, in Alkohollösung mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, das sulfocarbaminsaure Salz der Base liefern und dass diese beim Erwärmen