

Ueber die Säuren der Samen der gelben Lupinen (*Lupinus luteus*);

von

H. Ritthausen.

Bei Untersuchung des in den gelben Lupinen enthaltenen Proteïnkörpers ergab sich, dass diese Samen sehr stark sauer sind, dass bei Behandlung derselben im gepulverten Zustande mit viel Wasser der Zusatz einer namhaften Menge Kali nöthig ist, um eine bleibende schwach alkalische Reaction hervorzubringen und erst, nachdem dies geschehen, grosse Mengen des Proteïnkörpers, den ich Conglutin genannt habe, in Lösung gehen¹⁾. Zur Bestimmung der Natur dieser Säuren sind nun nachträglich folgende Untersuchungen ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, dass Aepfelsäure und Oxalsäure die organischen Säuren sind, welche die genannten Samen enthalten.

Zur Auffindung und Gewinnung der etwa vorhandenen Säuren wurde die Flüssigkeit, aus welcher das Conglutin mit geringem Ueberschuss von Essigsäure gefällt war, und die ausser den zugefügten Substanzen, Kali und Essigsäure, den grössten Theil der phosphorsauren Salze der Samen enthält, benutzt. Sie wurde bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei noch eine geringe Menge Conglutin coagulirte und nachdem dies abfiltrirt war, durch Verdampfen im Wasserbade concentrirt.

A. Aepfelsäure.

I. Zu dieser stark rothbraun gefärbten Flüssigkeit setzte ich eine Lösung von neutralem essigsaurem Blei, so lange ein Niederschlag entstand, filtrirte diese Fällung, die, sehr voluminös, flockig und fast weiss, auch alle Phosphorsäure enthalten musste, und zersetzte nach genügendem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff.

¹⁾ Dies. Journ. 103, 79–81.

340 Ritthausen: Ueber die Säuren der Samen

Die so erhaltene Säurelösung wurde nach Concentration durch Eindampfen im Wasserbade mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, die entstandene breiige Masse mit viel Wasser wiederholt und anhaltend gekocht und die Abkochungsflüssigkeit jedesmal filtrirt.

Aus diesen Lösungen wurde, nachdem überschüssiger Kalk durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Flüssigkeit und Abfiltriren des kohlensauren Kalks entfernt war, durch Verdampfen bis nahe zur Trockne, eine grössere Menge körnig krystallinischer Substanz erhalten, welche leicht als das Kalksalz einer organischen Säure erkannt wurde (I^a). Die Mutterlauge hiervon gab Reaction auf Phosphorsäure und auch die Lösung des Kalksalzes in Salpetersäure liess Spuren dieser Säure erkennen.

Den ausgekochten Rückstand behandelte ich, um den phosphorsauren Kalk zu lösen, mit warmer, stark verdünnter Essigsäure, von welcher so lange zugefügt wurde, als sich eine noch wahrnehmbare Einwirkung zeigte. Die Masse löste sich zum grössten Theile auf, doch blieb eine namhafte Menge ungelöst und erwies sich diese Substanz bei mikroskopischer Prüfung als aus langen feinen Nadeln bestehend, sehr ähnlich der in Pflanzenzellen häufig vorkommenden Formen des oxalsauren Kalks, Rhaphiden genannt, beim Erhitzen auf dem Platinblech als das Kalksalz einer organischen Säure (I^b). Die essigsäure Lösung, hauptsächlich phosphorsauren Kalk enthaltend, fällte ich nochmals mit essigsäurem Blei, so lange ein Niederschlag entstand, kochte unter Zusatz von viel Wasser und wenig Essigsäure anhaltend und filtrirte; das Filtrat gab erkaltend eine nicht erhebliche Quantität körnig krystallinisches Bleisalz, eine organische Säure und nur Spuren von Phosphorsäure enthaltend (I^c).

II. Da diese Beobachtungen auf Vorhandensein von Aepfelsäure und Oxalsäure hinwiesen, so wurde an einem andern Theil ursprünglicher Lösung auf folgendem etwas kürzeren Wege die Darstellung derselben mit gutem Erfolge versucht.

1) Zu der etwas concentrirten, durch geringen Ueberschuss an Essigsäure schwach sauren Conglutinmutterlauge fügte ich Chlorcalciumlösung und Ammoniak in der Weise, dass sie schwach sauer blieb und überliess sie nach gutem Durchrühren mehrere Tage sich selbst bei entsprechend niedriger Temperatur. Es fand sich darnach an den Wänden und an dem Boden der Gefässe eine geringe Menge sehr kleiner Krystalle im Gemisch mit wenig körniger Substanz abgeschieden; die Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf Platinblech wie oxalsaurer Kalk verhielten, zeigten unter dem Mikroskop die Form von Quadratoctaëdern oder quadratischer Prismen mit Octaëderflächen an beiden Enden, welche Formen bei oxalsaurem Kalk in Pflanzenzellen oft beobachtet werden. Die Substanz löste sich in heisser, verdünnter Salzsäure leicht auf, wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung wieder als feines Krystallmehl gefällt, das wiederum aus Quadratoctaëdern und Prismen bestand, und unlöslich war in Essigsäure. Die Oxalsäure wurde daraus, zusammen mit andern Niederschlägen, nach dem unter B. angegebenen Verfahren dargestellt.

2) Die von diesem Niederschlage abgenommene Flüssigkeit wurde nun bis zu kleinem Volumen abgedampft; schon bald nach dem Erhitzen schied sich eine krystallinisch körnige Masse ab, deren Menge bei fortschreitender Verdampfung ersichtlich zunahm. Die rückständige Masse filtrirte ich, nachdem sie einige Zeit kalt gestellt war, unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, entfernte die Mutterlauge und wusch dann mit warmem Wasser, die Waschflüssigkeiten für sich sammelnd; in letzteren fand sich etwas Kalksalz der organischen Säure, das durch Verdampfen wieder gewonnen wurde, gelöst. — Das Gemenge von muthmasslich äpfelsaurem und phosphorsaurem Kalk wurde nun in derselben Weise, wie der unter I. erhaltene Kalkniederschlag behandelt und so zwei, I^a und I^b ganz gleiche Salze erhalten (II^a und II^b), nur dass das Salz II^b viel feinere Nadeln bildete, als I^b. Ebenso gab die essigsäure Lösung nach Zusatz von Bleizucker-

lösung bis zur vollständigen Ausfällung und Auskochen des Niederschlags mit viel Wasser, dem wenig Essigsäure zugesetzt war, ein krystallinisch-körniges, vollkommen weisses Bleisalz (II^c).

Die Bleisalze I^c und II^c erschienen, obwohl geringe Mengen von Phosphorsäure enthaltend, rein genug, um sie ohne Weiteres zur Analyse verwenden zu können.

Bei 110° getrocknetes Salz wurde im Porcellanschiffchen im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt, der Rückstand an Bleioxyd und Blei im Schiffchen gewogen, beide auf bekannte Weise durch Essigsäure getrennt und das rückständige Blei wiederum gewogen.

- 1) 0,8438 Grm. gaben 0,4237 CO_2 und 0,075 H_2O = 0,1156 C und 0,00833 H und 0,566 Rückstand mit 0,163 Blei und 0,403 Bleioxyd, in Sa. = 0,537 Blei,

woraus sich berechnet: C 13,70
H 0,98
Pb 63,64.

Für die Analyse wurden noch zwei andere Bleisalze dargestellt und zwar aus den Kalksalzen I^a und II^a (die man vereinigt hatte) und II^b , indem man diese in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmung löste, klar filtrirte, mit Ammon dann schwach übersättigte, mit Bleizuckerlösung fällte; der mit warmem Wasser rein gewaschene Niederschlag von I und II^a wurde direct zur Analyse (2) verwendet, von II^b mit SH_2 zersetzt und die freie Säure nach Entfernung des SH_2 wieder mit Bleizucker gefällt, dieser Niederschlag dann analysirt (3).

- 2) 0,729 Grm. bei 130° getr. Subst. gaben 0,3678 CO_2 , 0,0653 H_2O = 0,1003 C, 0,00727 H; ferner 0,4858 Rückstand mit 0,3963 Bleioxyd und 0,0895 Blei = 0,4573 Pb.

- 3) 0,6879 Grm. gaben, bei 130° getr., 0,3456 CO_2 , 0,061 H_2O = 0,09427 C, 0,0068 H; Rückstand 0,4494 mit 0,293 Bleioxyd 0,1564 Blei = 0,4283 Pb.

Demnach haben die Präparate 1—3 die Zusammensetzung, verglichen mit der des trocknen neutralen äpfelsauren Bleies:

	1.	2.	3.	Äpfels. Blei ber.
C	13,70	13,76	13,70	14,16
H	0,98	1,00	1,00	1,18
Pb	63,64	62,73	62,26	61,12

und ist die Annäherung an die Zusammensetzung des äpfelsauren Bleies so gross, dass man sie als Salze der Aepfelsäure ansehen muss. Da alle drei Präparate noch geringe Mengen phosphorsaures Blei enthielten, so musste die Bestimmung des Bleies ein wenig zu hoch ausfallen; es ist dieser Verunreinigung aber auch wohl theilweise zuzuschreiben, dass die Salze stets körnig-krystallinische Form besaßen, beim Erhitzen unter Wasser nicht ganz vollständig schmolzen und sich sehr wenig in kochendem Wasser auflösten.

Ein durchaus befriedigendes Resultat bei der Analyse gaben die Kalksalze I^a, II^a und II^b, welche zusammen mehrmals umkrystallisirt wurden, bis sie völlig weiss und frei waren von Phosphorsäure. Sie wurden, schwer löslich auch in kochendem Wasser, in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt, wobei sich geringe Mengen Kalkphosphat in der Kälte abschieden; die nun klar filtrirte Lösung trübte sich, in kochendem Wasserbade erhitzt, bald und schied darnach in wenigen Minuten fast die ganze Menge des Salzes weiss und krystallinisch ab, während die färbenden und sonstigen Substanzen gelöst blieben. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren in dieser Weise erhielt ich das Kalksalz als blendend weisse, körnig-krystallinische Substanz. Es muss hierbei bemerkt werden, dass, wenn ich Ammoniak in grossem Ueberschuss anwandte, die Ausscheidung des Salzes erst nach längerer Zeit begann, nur langsam fortschritt, die Substanz aber in schönen, klaren, gut ausgebildeten Krystallen sich absetzte; dies Verhalten stimmt mit dem des neutralen äpfelsauren Kalkes überein. Die Analyse des ersten Salzes gab folgende Resultate:

0,798 Grm. gaben, bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet,
0,090 Grm. Verlust = 11,28 H₂O.

Das getrocknete Salz wurde im Platinschiffchen im Luft- und O-
strome verbrannt, als Rückstand verblieb hierbei reiner kohlen-
saurer Kalk, durch unwägbare Mengen Kohle grau gefärbt.

344 Ritthausen: Ueber die Säuren der Samen

0,5365 Grm. getr. Subst. gaben 0,4128 CO₂, 0,1104 H₂O und 0,3072 C₂CaO₃.

Hieraus berechnen sich einschliesslich des C im kohlen. Kalke:

Neutr. äpfels. Kalk		
C ₄ H ₄ Ca ₂ O ₅ :		
C	27,85	27,90
H	2,28	2,32
Ca	22,90	23,25
O	46,97	46,53
	100,00	100,00,

welche Zusammensetzung mit der des neutralen äpfelsauren Kalkes sehr gut übereinstimmt.

Eigenschaften der freien Säure. Nachdem ich mich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hatte, dass die freie Säure, auch in nicht ganz reinem Zustande, dargestellt aus reinem Bleisalz, das durch Fällung eines Theils der Abkochung des Gemisches von Kalksalzen I (S. 340) mit Bleilösung erhalten war, — bis zur Syrupconsistenz abgedampft bei längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig krystallisirte, wurde aus reinem Kalksalz durch Zusatz äquivalenter Mengen Oxalsäure und Digestion in der Wärme, reine farblose Säure dargestellt. Bis zur Syrupdicke verdampft, krystallisirte sie nach einiger Zeit, über SO₃ stehend, vollständig in farblosen, glänzenden, zu Gruppen vereinigten Säulen. Diese lösten sich langsam, aber vollständig wieder in wenig Wasser auf. Eine Lösung von ca. 5 Grm. dieser krystallisirten Säure in 40 Cc. Wasser wurde in einem Soleil'schen Polarisations-Saccharimeter auf ihre optischen Eigenschaften untersucht, und constatirt, dass dieselbe nicht die geringste Wirkung auf polarisirtes Licht ausübt. Die Aepfelsäure der Lupinen ist demnach inactive Säure.

Vielleicht stehen die oben bezeichneten Eigenschaften des Bleisalzes der Säure mit dieser Thatsache in näherem Zusammenhange und sind nicht allein Folge der geringen Beimischung von phosphorsaurem Blei; da sich jedoch auf Grund der vorhandenen Angaben über die Eigenschaften

der Bleisalze activer und inactiver Säure Sicheres nicht sagen lässt und specielle Untersuchungen über diesen Gegenstand von mir bisher nicht ausgeführt sind, so kann dies nur als Vermuthung ausgesprochen werden. Erwähnen muss ich indess, dass auch die reinste Säure ein Bleisalz von den genannten Eigenschaften gab, und dieses auch beim Umkrystallisiren in Wasser wieder in der körnigkrystallinischen Form erschien.

B. Oxalsäure.

Es ist bereits S. 341 angegeben worden, auf welche Weise aus Conglutinmutterlauge mittelst Chlorcalcium und Ammoniak ein Kalksalz erhalten wurde, das alle Eigenschaften der oxalsauren Kalkerde besass. Anfänglich wurden auch die in verdünnter Essigsäure ungelöst gebliebenen Kalksalze I^b und II^b für Oxalsäuresalze angesehen; II^b erwies sich jedoch als reiner neutraler äpfelsaurer Kalk, in I^b fanden sich nur sehr geringe Mengen des Oxalats, die durch Fällen aus saurer, stark verdünnter Lösung mit Ammoniak in der Kälte abgeschieden werden konnten.

In viel grösserer Menge wurde die Säure als Kalksalz in dem Niederschlage gefunden, welchen die durch ein feines Haarsieb geschlagene rohe Conglutinlösung aus Lupinen beim Decantiren während 16—28 Stunden abgesetzt hatte. Die mikroskopische Untersuchung liess darin neben Massen von zerrissenem Zellengewebe zahlreiche quadratische Blättchen, zuweilen von Briefcouvertform, erkennen; gewaschen und getrocknet hinterliessen Proben desselben beim Glühen auf Platinblech, wobei sie leicht verbrannten, grössere Mengen Asche, welche wesentlich aus kohlen-saurer Kalkerde bestand.

Hr. Dr. Kreusler stellte nun auf meinen Wunsch daraus grössere Mengen oxalsaurer Kalkerde dar und aus dieser reine, freie Oxalsäure, um deren Zusammensetzung dann durch Elementaranalyse festzustellen. Der Niederschlag wurde mit heisser, verdünnter Salzsäure erschöpft,

346 Ritthausen: Ueber die Säuren der Samen etc.

die filtrirten Lösungen mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert; die gefällte und unlösliche Substanz, nach dem Filtriren und Auswaschen nochmals dieser Behandlung unterworfen, verwandelte Hr. Dr. Kreusler schliesslich durch längere Einwirkung von Chlorkupfer in der Kälte in unlösliches oxalsaures Kupfer (und Chlorcalcium), welches dann durch SH_2 zersetzt wurde. Die vollkommen farblose Lösung gab etwas concentrirt bei langsamer Verdunstung über SO_3 schöne, grosse und klare Krystalle. Dieselben gaben bei der von Dr. Kreusler ausgeführten Analyse folgendes Resultat:

0,4195 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,2885 CO_2 und 0,1835 H_2O =
0,0787 C und 0,0204 H,

woraus sich als procentische Zusammensetzung berechnet:

Ber. nach der Formel:		
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$		
C	18,76	19,05
H	4,86	4,76
O	76,38	76,19.

Darnach kann darüber, dass die Säure Oxalsäure sei, kein Zweifel sein.

Dass dieselbe in den Samen nicht als Kalkerde Salz, obwohl dies in dem obigen Niederschlage vorgefunden wurde, enthalten, sondern ebenso wie die Aepfelsäure zum Theil wenigstens an die alkaloidischen Substanzen, welche Eichhorn und Siewert¹⁾ als Bestandtheile der Lupinen nachgewiesen haben, gebunden ist, lässt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit wohl annehmen. Die Kalkerdeverbindung entsteht erst bei der Einwirkung des Wassers oder der in Wasser gelösten Oxalate auf die gleichfalls in Lösung gegangene phosphorsaure Kalkerde der Samen; bringt man zu frischen Lupinenschnitten bei Beobachtung unter dem Mikroskop Wasser, so sieht man bald quadratische Blättchen in einiger Menge auftreten, wogegen solche bei Anwendung einer anderen Flüssigkeit,

¹⁾ Nobbe, landw. Versuchsstationen 12, 306 u. 321.

z. B. Glycerin, nicht beobachtet werden. Herr Prof. Dr. Körnicke wiederholte diese Versuche auf meine Bitte mit demselben, stets gleichem Erfolge.

Der Umstand, dass die krystallisirte neutrale äpfelsaure Kalkerde in verdünnter Essigsäure schwer löslich ist, ebensowohl, wie dass sie in feinen, den sogenannten Rhaphiden sehr ähnlichen Nadeln erhalten werden kann, verdient vielleicht einige Beachtung. Es scheint wenigstens zulässig¹⁾, anzunehmen, dass die in Pflanzenzellen so häufig beobachteten Rhaphiden nicht immer oxalsaure Kalkerde sind, sondern auch aus äpfelsaurer Kalkerde, vielleicht auch einem Gemisch beider bestehen können¹⁾.

Laboratorium der Versuchsstation zu Poppelsdorf bei Bonn.

Ueber einige anorganische Superjodide;

von

Dr. S. M. Jörgensen.

Kaliumtrijodid.

Man scheint noch nicht darüber einig, ob eine Lösung von Jod in Jodkalium als eine Verbindung oder als eine einfache Auflösung aufgefasst werden soll. So meint Baudrimont²⁾, dass der Umstand, dass die wässrige Lösung durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff vollständig entfärbt wird, hinlänglich darthue, dass hier von einer Verbindung gar keine Rede sein könne, während Piffard³⁾ aus Versuchen von gewiss zweifelhafter Deutung die entgegengesetzte Anschauung vertheidigt. Endlich fanden

¹⁾ Es muss noch bemerkt werden, dass Dr. A. Beyer in seiner Arbeit: „über die Keimung der gelben Lupine“ (Nobbe, landw. Versuchsstationen (Jahrg. 1867), 9, 176) die Vermuthung ausspricht, dass die in den Lupinen enthaltene Säure Aepfelsäure sei, ohne sie jedoch nachzuweisen.

²⁾ Compt. rend. 51, 827.

³⁾ Chem. News 3, 42.