

# ANNALEN

DER

## CHEMIE UND PHARMACIE.

---

LXIX. Bandes zweites Heft.

---

### Einige Beobachtungen über Emulsin und dessen Zusammensetzung; von *Buckland W. Bull.*

---

Die folgende Untersuchung wurde während des Sommersemesters 1848 im chemischen Laboratorium zu Gießen angestellt, auf Anregung und unter der Leitung von Prof. Liebig. Die zur Darstellung des Emulsins angewandte Methode war, mit einigen Aenderungen, die von Ortloff empfohlene (Archiv d. Pharmacie Bd. 48, S. 16), welche darin besteht, daß man die durch Auspressen von ihrem Oele befreiten gestoßenen Mandeln mit etwa ihrem doppelten Gewicht Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und das Gemisch in einem weithalsigen Glasgefäße, leicht bedeckt, 5—7 Tage lang einer Temperatur von 15—20° R. aussetzt, bis es anfängt, in saure Gährung überzugehen. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und das Emulsin durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol, etwa ihres gleichen Volums, niedergeschlagen und bei einer 30° R. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Ortloff beschreibt das so erhaltene Emulsin als „eine schwach röthlichgraue bis rothgelbe gummiartige Masse, leicht bröcklich in scharfkantigen Stückchen; in kleinen Stückchen hornartig durchscheinend, außen glasglänzend bis hellglänzend und im Bruche matt.“

Weiter sagt Ortloff S. 19 und 20: „Durch Weingeist aus der wässerigen Lösung gefälltes Emulsin löst sich bei Zusatz von Wasser wieder vollständig auf, aber nach dem Trocknen hinterläßt es einen Rückstand von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde, während die Lösung nur eine geringe Spur Kalk enthält, der auch wohl nicht ganz davon zu trennen ist.“

„Von Säuren, Mineral- oder Pflanzensäuren wird die wässerige kalte Lösung *nicht* gefällt und damit gekocht bleibt die Lösung vollkommen klar. Entsteht aber ein kleiner flockiger Niederschlag mit Säuren, so ist dieses etwas beigemischtes Albumin, indem bei der Darstellung das Gemisch nicht lange genug gestanden und folglich nicht alles Albumin abgesetzt hatte.“

Endlich sagt er (St. 24): „Dafs das Emulsin keinen Schwefel enthält, beweist hinreichend der Umstand, dafs erstens beim längeren Stehen der Emulsinlösung sich keine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelt, zweitens aber auch, dafs beim Kochen mit Aetzkalilauge sich durchaus kein Schwefelkalium bildet, mithin essigsaures Bleioxyd einen rein weissen und keinen schwärzlichen Niederschlag giebt.“

Einige Versuche, bei denen ich die angegebene Methode der Darstellung befolgte, gaben kein günstiges Resultat. Die Flüssigkeit wurde zwar sauer, aber nach Verlauf von 9 Tagen bei der angegebenen Temperatur gab das Filtrat einen starken Niederschlag mit Essigsäure und der bei dem Zusatz von Alkohol entstehende Niederschlag löste sich nicht wieder in Wasser.

Nach zahlreichen Versuchen fand ich es am besten, das Emulsin auf folgende Art darzustellen: Nachdem man die feinerstosebenen süßen Mandeln durch Auspressen von ihrem Oele befreit hat, macht man mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser eine Emulsion, und zwar so, dafs man zwei Drittheile davon zur ersten und das übrige zu einer zweiten Operation braucht. Der Rückstand wird beide Male stark geprefst und die Emulsion

in einem passenden, leicht bedeckten Gefäße einer Temperatur von 20—25° C. ausgesetzt.

Zwölf Stunden ruhig stehen gelassen, trennt sie sich in zwei Theile. Ein rahmartiges Coagulum, das beinahe ein Fünftheil des Ganzen beträgt, steigt in die Höhe und ist von gelblich weißer Farbe, manchmal auch an der Oberfläche röthlich gefärbt. Die durchsichtige wässerige Flüssigkeit darunter ist hellgelb und giebt, nachdem sie zwei oder drei Tage gestanden hat, mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr. Alkohol giebt einen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Wasser ganz wieder auflöst.

Da ich den durch Essigsäure bewirkten Niederschlag zu prüfen wünschte, filtrirte ich alle Flüssigkeit von dem Coagulum ab, sobald sie sich davon getrennt hatte und setzte so lange Essigsäure zu, als ich noch eine Fällung bekam.

Aus der Lösung, die ich dann von diesem Niederschlag abfiltrirte, fällte ich das Emulsin mit Alkohol von 85 pC., wovon fast das doppelte Volum nöthig ist \*). In der alkoholischen Lösung bleibt noch eine kleine Quantität ungefällt und es ist noch ein weiterer Zusatz von Alkohol erforderlich, um den ganzen Betrag zu erhalten.

Das auf diese Art dargestellte Emulsin mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet, ist eine durchscheinende, gummiartige, leicht zerbröckelnde Substanz, von dunkel- oder röthlichbrauner Farbe, ohne Geruch und ohne bestimmten Geschmack. Es löst sich schwer in Wasser, man muß es zu diesem Zwecke erst lange damit stehen lassen oder in einem Mörser reiben und hinterläßt einen in Wasser gänzlich unlöslichen

---

\*) Es scheint nicht nöthig, zu warten, bis die Flüssigkeit keine Fällung mit Essigsäure mehr giebt, oder überhaupt jenen Körper vorher durch die Säure zu entfernen, ehe man das Emulsin niederschlägt, aus Gründen, die weiter unten angegeben werden sollen.

Rückstand, der aufer phosphorsaurer Bittererde und etwas phosphorsaurem Kalk noch viel organische Substanz enthält. Dieser unlösliche Rückstand, wenn er auch mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen ist, so dafs alle löslichen Theile entfernt sind, giebt mit Amygdalin doch noch die charakteristische Reaction auf Emulsin. Das Verhältnifs der organischen und unorganischen Bestandtheile in demselben ist sehr wechselnd. Vier Versuche gaben folgende Resultate :

I. Organische Substanz . . . . .	56 pC.
Asche, aus phosphors. Bittererde und phosphors. Kalk bestehend . . . . .	44 „
	<u>100.</u>
II. Organische Substanz . . . . .	69,45 pC.
Asche . . . . .	30,55 „
	<u>100,00.</u>
III. Organische Substanz . . . . .	59,48 pC.
Asche . . . . .	40,52 „
	<u>100,00.</u>
IV. Organische Substanz . . . . .	80,27 pC.
Asche . . . . .	19,73 „
	<u>100,00.</u>

Die Lösung opalisirt und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure zu zersetzen.

Wird das Emulsin im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, so hat es fast dasselbe Ansehen, wie es oben angegeben ist. Seine Farbe ist gewöhnlich nicht so dunkel, manchmal in's Braungelbe fallend und in andern Fällen in ein bräunliches Roth. Trocknet man es an der Luft, so zieht es mit großer Begierde Feuchtigkeit an sich, während der Alkohol verdampft und wenn man es auf dem Filter läßt, so dringt es durch die Poren des Papiers, an welchem es trocken mit großer Hartnäckigkeit festhängt.

Wenn man den frischen Emulsinniederschlag zuerst bis zur

Entfernung alles Löslichen mit starkem Alkohol auswäscht und hernach mit absolutem, bis jede Spur von Wasser weggenommen ist und wenn man denselben alsdann auf Glas im leeren Raume über Schwefelsäure trocknet, so ist das Ansehen des so erhaltenen Emulsins bei weitem verschieden von dem bisher beschriebenen. Es erscheint als schneeweiße, leichtbröckliche Masse, ganz undurchsichtig, ohne Glanz und ist viel löslicher, als das nach andern Methoden dargestellte.

Ich konnte nicht immer ein vollkommen weißes Präparat erhalten und fand zuletzt, dafs eine Bedingung für den guten Erfolg ist, es nur in kleinen Mengen darzustellen, nicht mehr als 6 oder 8 Grm. auf einmal, so dafs es so schnell als möglich trocknet. Es ist immer gut, das zum Trocknen bestimmte Präparat vorher durch Pressen zwischen ungeleimtem Papier so viel als möglich vom Alkohol zu befreien und es dann in Glas- oder Porzellangefäßen in Lagen von nicht mehr als einer oder zwei Linien Dicke unter den Recipienten zu bringen. Ist es dicker, oder zu feucht, oder trocknet es aus andern Ursachen nicht schnell genug, so nimmt es eine mehr oder weniger gelbe oder röthliche Färbung an. Die Menge, die man nach dem Auspressen des Oels aus einem oder zwei Pfund Mandeln erhält, ist schon der Mühe des Bearbeitens werth. Ich erhielt aus einem Pfund etwa 6 Grm. Emulsin. Nimmt man gröfsere Quantitäten, so wird die zum Waschen und Filtriren nöthige Zeit unvermeidlich verlängert und man erhält ein mehr oder weniger gefärbtes Präparat. Trocknet man es über Schwefelsäure in einem mit Luft gefüllten Recipienten, so wird es durchsichtig, gummiartig und gefärbt, offenbar durch die Aufnahme von Wasser. Doch scheint es keine bestimmte Verbindung mit Wasser einzugehen, denn ein Theil dieser Modification, nachdem es gepulvert und bis zur Annahme eines constanten Gewichts über Schwefelsäure getrocknet worden war, erlitt, wenn man

ihn einer Temperatur von 100° C. aussetzte, keine weitere Gewichtsveränderung mehr.

Wird dunkel gefärbtes Emulsin wieder gelöst, durch Filtration von dem unlöslichen Theil geschieden und durch Alkohol wieder gefällt, und dann im leeren Raum getrocknet, so wird es weiß, auch wenn es nicht mit absolutem Alkohol behandelt wurde. Es ist übrigens gewöhnlich durchscheinend und besitzt von außen Glasglanz.

Die Gegenwart von fremden Bestandtheilen hindert die Reaction des Emulsins mit Amygdalin, und selbst Alkohol und Essigsäure verhindern dieselbe ganz und gar.

Die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden, gehört nicht dem Emulsin selbst zu, sondern dieselbe beruht auf den phosphorsauren Salzen, welche es in Lösung erhält und an die es so fest gebunden ist, daß es nicht möglich war, sie davon zu trennen, ohne das Emulsin selbst zu zerstören.

Emulsin hat eine entschieden saure Reaction. Wird es mit Alkohol ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit ganz neutral ist, so röthet das feuchte Emulsin Lackmuspapier stark. Getrocknetes und wieder gelöstes Emulsin ist ebenfalls sauer, und dieser sauren Beschaffenheit verdanken die phosphorsauren Salze ihre Gegenwart in der Mandelemulsion.

Eine Emulsion von Mandeln, die mit Kalkwasser neutralisirt und filtrirt wurde, gab deutlich die Reaction mit Amygdalin, aber das Filtrat wurde nicht durch Alkohol gefällt und es fand sich keine Spur von Phosphorsäure darin.

Ammoniak wirkt auf dieselbe Art. Die Flüssigkeit wird zwar trüb bei Zusatz von Alkohol, aber die Trübung läßt sich durch Filtration nicht wegbringen und erst nach einigen Tagen setzt sie sich als ein kaum bemerkbarer Niederschlag.

Ueberläßt man die neutralisirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so fängt sie nach wenigen Tagen an, sich mit einem unangenehmen Geruch zu zersetzen, sie

wird trüb und es entsteht ein Niederschlag, aber sie wird nicht mehr sauer.

*Emulsin coagulirt nicht in der Hitze.* Eine Lösung trübt sich bei 35—36° C., wird bei 45° ganz undurchsichtig und milchig und bei 85—90° fängt sie an, einen schneeweissen körnigen Niederschlag zu bilden, dessen Bildung fort dauert, bis die Temperatur auf den Siedepunct gestiegen ist. Erhält man die Flüssigkeit einige Minuten kochend und filtrirt dann, so hat das Filtrat die merkwürdige Eigenschaft, jedesmal wenn man es bis zum Sieden erhitzt, ganz undurchsichtig zu werden und einen dicken flockigen Niederschlag abzuscheiden. Dieser löst sich jedoch beim Abkühlen vollkommen und die Flüssigkeit wird so klar und durchsichtig, wie vorher.

Der wiederholten Einwirkung der Hitze folgte dasselbe Resultat und der Niederschlag löste sich vollkommen wieder auf, nachdem er einigemal hervorgebracht worden war.

Der zuerst gebildete körnige Niederschlag beträgt zehn Procent des angewandten Emulsins. Er ist vollkommen weiss, läßt sich leicht in ein feines leichtes Pulver umwandeln und hinterläßt eine neutrale Asche, die bei einem Versuche 48,74 pC., bei einem andern 59,11 pC. betrug und aus phosphorsaurem Bittererde mit etwas phosphorsaurem Kalk besteht.

Die begleitende organische Substanz enthielt Stickstoff, aber es liefs sich bei der Behandlung mit kaustischem Kali und Bleisalz kein Schwefel darin entdecken.

Es ist klar, dafs dieses keine einfache Coagulation, sondern eine Zersetzung ist und dafs das Emulsin die Eigenschaft, in der Hitze zu coaguliren, die ihm bis jetzt zugeschrieben wurde, nicht besitzt.

Das Filtrat enthält zwei Zersetzungsproducte des Emulsins, von denen das eine, welches etwa ein Viertel der ursprünglich angewandten Menge beträgt, durch Alkohol nicht gefällt wird, während sich das andre, welches 30 pC. ausmacht, auf Zusatz von starkem Alkohol als ein weifser körniger Niederschlag

abscheidet. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet, so erscheint derselbe als eine weiße undurchsichtige Masse, ist zähe und schwer zu pulverisiren und enthält eine große, obgleich wechselnde Menge der schon erwähnten phosphorsauren Salze. Verschiedene Versuche ergaben einen Gehalt von 18 bis zu 35 pC. Nach den folgenden Analysen scheint sich diese Substanz von dem Emulsin wesentlich durch ihren Gehalt an Stickstoff zu unterscheiden, der zu dem Kohlenstoff in dem Verhältniß wie 1 zu 12 steht.

- I. 0,4875 Grm. Substanz, mit 81,15 pC. organ. Materie, also entsprechend 0,3956 Grm. reiner Subst. gaben mit chromsaurem Bleioxyd 0,6265 CO<sub>2</sub> und 0,2440 HO.
- II. 0,4045 Grm., entsprechend 0,3282 Grm. reiner Substanz, gaben 0,519 CO<sub>2</sub> und 0,199 HO.
- III. 0,423 Grm., mit 64,93 pC. organ. Materie, entsprechend 0,2747 Grm. reiner Subst., gaben 0,4285 CO<sub>2</sub> u. 0,1737 HO.
- IV. 0,4183 Grm., entsprechend 0,2718 Grm. reiner Substanz, gaben mit Natronkalk 0,3755 Platinsalmiak.
- V. 0,412 Grm., entsprechend 0,2675 Grm. reiner Substanz, gaben 0,3555 Platinsalmiak.

Die Berechnung ergibt folgende Zahlen :

	I.	II.	III.
C	43,17	43,11	42,48
H	6,85	6,73	7,02
N	8,62	8,34	8,48 (Mittel)
O + S	41,36	41,82	42,02
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Durch essigsäures Bleioxyd wird diese Substanz in zwei andere Körper zerlegt, einen schwefelhaltigen und einen schwefelfreien. Es wurde zu der Lösung des frischen, durch Alkohol erhaltenen Niederschlags in Wasser, die nur einen unbedeutenden Rückstand liefs, so lange essigsäures Bleioxyd gesetzt, als noch eine Fällung entstand. Diese wurde dann, in Wasser suspendirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und

der Ueberschufs an Schwefelwasserstoff durch gelindes Erhitzen wieder entfernt. Das Filtrat besafs eine stark saure Reaction, die theils von Phosphorsäure, theils von einem organischen Körper herrührte. Concentrirt bildete es eine syrupähnliche Masse, die durch Kali unter Ammoniakentwicklung zersetzt wurde und mit Bleisalz eine Reaction auf Schwefel gab.

Das Filtrat des durch essigsäures Bleioxyd erhaltenen Niederschlags bildete nach der Entfernung des Bleis und der überschüssigen Essigsäure bei dem Eindampfen, wie vorher, eine mit einer neutralen gummiähnliche, in Wasser sehr lösliche Masse und gab Lösung von kaustischem Kali eine Gallerte. Dieser Körper enthielt Stickstoff, aber keinen Schwefel.

Das ungekochte Emulsin wird durch neutrales essigsäures Bleioxyd ganz aus seiner Lösung gefällt; das Filtrat giebt nicht die geringste Reaction mit Amygdalin, während der Bleiniederschlag, damit zusammengebracht, sehr vollkommen die Bildung von Bittermandelöl anzeigt.

In dieser Hinsicht stimmen meine Beobachtungen mit denen von Ortloff überein. Robiquet's Angabe, dafs Emulsin durch Jodinctur roth gefärbt werde, haben meine Versuche nicht bestätigt; es giebt einen Niederschlag, der aber von gelblich brauner Farbe ist.

Den Schwefel findet man bei Behandlung des Emulsins mit Kali und Zusatz von Bleisalzen, auch beim Schmelzen mit Salpeter und Soda.

Setzt man eine Emulsinlösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so fängt sie nach 4 oder 5 Tagen an sich mit Gasentwicklung zu zersetzen. Sie wird trüb, giebt mit neutralem essigsäurem Bleioxyd, aber nicht mit Essigsäure eine starke Fällung und behält noch eine Zeit lang die Eigenschaft, mit Amygdalin die bekannte Reaction zu geben.

Setzt man zu einer Emulsinlösung, die durch vorhergehende Neutralisation mit Kalkwasser von den phosphorsauren

Salzen befreit worden ist, neutrales essigsäures Bleioxyd, so erhält man einen dicken Niederschlag. Dieser wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen und alsdann, in Wasser suspendirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach der Filtration und Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen bekam man eine saure Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine saure, gummiartige, unkrystallisirbare Masse hinterließ. Dieser Körper enthält Stickstoff und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Er bildet ferner unlösliche Salze mit Baryt und Silber und ein lösliches mit Bittererde.

Um von diesem sauren Körper eine zur Analyse hinreichende Menge zu erhalten und zugleich den bei der Auflösung des getrockneten Emulsins, durch die Verwandtschaft desselben zu den phosphorsauren Erden unvermeidlichen Verlust an Substanz zu umgehen, wandte ich frisch gefälltes Emulsin zur Lösung an. Allein ich bekam aus dieser Lösung mit Bleizucker keinen Niederschlag, während bei einer solchen von vorher getrocknetem Emulsin immer eine Fällung eintrat.

Die von dem Niederschlag mit Bleizucker abfiltrirte Flüssigkeit hinterläßt, nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs und der Essigsäure, beim Verdampfen eine gummiähnliche, stickstoffhaltige Masse.

Wurde der Alkohol, der zur Fällung des Emulsins gedient hatte, von der Flüssigkeit abdestillirt, so färbte sich diese allmählig und ward gegen das Ende der Operation ganz dunkel. Auf einem Wasserbad abgedampft gab es eine dicke, saure, syrupartige Masse.

Bei der Behandlung derselben mit Aether wurde dieser ebenfalls sehr sauer und hinterließ bei der Destillation eine gelbe saure Flüssigkeit, die bei einer zweiten Behandlung fast rein erhalten wurde. Bei der Concentration und Neutralisation mit kohlen-saurem Zinkoxyd entstanden deutliche vierseitige Pris-

men, die milchsaurem Zinkoxyd gleichen, es waren aber nicht genug zur Analyse.

Vor der Behandlung der syrupartigen Masse mit Aether beobachtete ich Krystalle darin, die ich aber erst gehörig untersuchen konnte, als ich den Rückstand einer bedeutenderen Menge Flüssigkeit zu ihrer Darstellung abdampfte. Ich behandelte die Krystalle, die in Gruppen von vierseitigen Prismen auftraten, zuerst mit kaltem Wasser, in dem sie schwierig, und dann mit Alkohol, worin sie leichter löslich waren. Da sie durch zweimaliges Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle noch nicht rein genug zur Analyse wurden, verwandelte ich dieselben durch Behandlung mit Kalkmilch aus einem Bittererdesalz in ein Kalksalz und schied dadurch allen färbenden Stoff zugleich mit der Bittererde ab.

Den Ueberschufs von Kalk neutralisirte ich mit Schwefelsäure und entfernte den schwefelsauren Kalk durch Concentriren der Flüssigkeit und Versetzen mit Alkohol, worauf ich aus der alkoholischen Lösung eine Menge von weissen, strahlenförmig gruppirten Krystallen erhielt.

Aus der Analyse des Kalksalzes ergab sich, dafs die Säure Milchsäure war und also die ursprünglichen Krystalle aus milchsaurer Bittererde bestanden.

I. 0,6252 Grm. Substanz gaben 0,7415 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,269 Grm.  $\text{HO}$ .

II. 0,569 Grm., mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,345 Grm.  $\text{Ca SO}_4$ .

	berechnet	gefunden
C	33,03	32,34
H	4,59	4,78
O	36,69	37,93
CaO	25,69	24,95
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00,

welches der Formel :  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  entspricht.

Der vor der Fällung des Emulsins durch Alkohol mit Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol und Aether ausgekocht, um ihn von dem begleitenden Oel zu befreien. Hiernach stellte er sich dar als ein feines, leichtes, röthlich gefärbtes Pulver, welches, in Alkalien löslich, beim Erwärmen der Lösung sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Aus seiner alkalischen Lösung wird dieser Körper durch Alkohol nicht gefällt, ist ferner unlöslich in schwacher und theilweise löslich in concentrirter Essigsäure. Er enthält Stickstoff und Schwefel, brennt mit rauchender Flamme und hinterläßt eine unbedeutende Menge Asche von neutraler Reaction.

Mit starker Salzsäure löst er sich zu einer schön rothen Flüssigkeit, deren Farbe nach einem oder zwei Tagen in ein dunkles Purpur übergeht. In Schwefelsäure gelatinirt er und geht unter Entwicklung von schwefliger Säure aus Roth in Schwarz über.

- I. 0,274 Grm. Substanz, mit 1,59 pC. Asche, entsprechend 0,2697 Grm. reiner Substanz, gaben 0,5045 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,167 Grm. HO.
- II. 0,5115 Grm., entsprechend 0,5034 Grm. reiner Substanz, gaben 1,266 Grm. Platinsalmiak.
- III. 0,4125 Grm., entsprechend 0,4060 Grm. reiner Substanz, gaben 1,0830 Grm. Platinsalmiak.
- IV. 1,4428 Grm., entsprechend 1,4199 Grm. reiner Substanz, gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen und dann mit Chlorbarium gefällt, 0,058 Grm. SO<sub>4</sub> Ba.

(Der Niederschlag, mit Salzsäure behandelt und nochmals gegläht und gewogen, gab dieses Resultat bei der zweiten Wägung.)

- V. 2,156 Grm., entsprechend 2,126 Grm. reiner Substanz, gaben bei gleicher Behandlung 0,086 Grm. SO<sub>4</sub> Ba.

Aus diesen Versuchen ergeben sich die Zahlen :

	I.	II.
C	51,02	„
H	6,87	„
N	15,80	16,75
O	25,74	„
S	0,57	0,56
	<hr/>	
	100,000.	

Das Verhältniß des Stickstoffs zum Kohlenstoff ist wie 1 zu  $7\frac{1}{2}$ .

Der Gehalt dieses Körpers an Kohlenstoff und Wasserstoff ist sehr nahe dem des Mandel-Logumins von Hrn. Dumas, aber sein Procentgehalt an Stickstoff und sein Verhalten zu Essigsäure ist ganz verschieden von dem, welches dem genannten Körper zugeschrieben wird.

Eine Portion frisch gestoßener Mandeln wurde mit gewöhnlichem Alkohol bei einer mäßigen Temperatur macerirt, das Filtrat in einem Wasserbad zur Trockne abgedampft und dann mit destillirtem Wasser behandelt. Dieses löste einen Theil davon auf, während ein anderer, hauptsächlich aus öligter Materie bestehend, zurückblieb. Die Lösung besaß einen süßen Geschmack und ergab, bei Anwendung der Trommer'schen Kupferprobe, einen Gehalt von Traubenzucker, indem das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur binnen vierundzwanzig Stunden reducirt wurde.

Um die während der Gährung sich bildende freie Säure zu untersuchen, wurde eine auf die oben angegebene Art dargestellte Emulsion einer Temperatur von etwa  $30^{\circ}$  einige Tage lang ausgesetzt. Es erfolgte die Abscheidung des Coagulums, welches durch Decantiren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde, und diese letztere wurde andauernd der Einwirkung der Luft und Wärme überlassen. Sie wurde jeden Tag saurer, bis sie zuletzt nach fünf oder sechs Tagen einen unangenehmen Geruch von sich zu geben anfang, trüb wurde und sich mit einer weißen Haut überzog. Da die saure Reaction

von hier an ersichtlich schwächer zu werden begann, so wurde das Ganze der Destillation unterworfen. Es ging eine aromatische Flüssigkeit über, deren Geruch dem des Rosenwassers sehr ähnlich war und die einen geringen Gehalt von Alkohol besaß, aber von Essigsäure konnte selbst durch die empfindliche, von Bunsen empfohlene Probe mit Kali und arseniger Säure nicht die leiseste Spur entdeckt werden. Das Destillat wurde mit kohlen saurem Baryt, von dem sich ein Theil löste, in Ueberschufs behandelt und dann wieder destillirt. Dieses letztere Destillat war neutral und geruchlos. Der Rückstand in der Retorte, durch Filtration von dem Ueberschufs an kohlen saurem Baryt getrennt, setzte bei der Concentration eine geringe Menge von Krystallen ab, welche sich, durch die Lupe betrachtet, als vierseitige Prismen darstellten. Zersetzte man ihre Lösung durch Schwefelsäure und erwärmte ein wenig, so bemerkte man den aromatischen Geruch abermals.

Der Rückstand von der ersten Destillation war sauer, jedoch war der Gehalt an Säure so gering, dafs ein Versuch der Analyse nutzlos gewesen seyn würde. Es ist indessen gewifs, dafs während der Gährung keine freie Essigsäure gebildet wurde und Versuche, dieselbe gebunden zu entdecken, blieben ebenfalls fruchtlos.

Das abgeschiedene Coagulum hat einen bedeutenden Gehalt an Oel, es ist ganz unlöslich in verdünnter Essigsäure, wird aber durch kaustische Alkalien unter Ammoniakentwicklung gelöst. Es ist unlöslich in kohlen sauren Alkalien und wird bei der Behandlung mit mäfsig starken Lösungen derselben schon bei sehr geringer Hitze (30—40°) unter schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt.

Da die alkalischen Lösungen dieser Substanz und des Niederschlags mit Essigsäure durch Alkohol nicht gefällt werden, so ist es nicht nöthig, diese Körper vor der Fällung des Emulsins aus der Flüssigkeit abzuschneiden.

### *und dessen Zusammensetzung.*

Die Asche der syrupähnlichen Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle von milchsaurer Bittererde absetzen, besitzt eine stark alkalische Reaction und einen bedeutenden Gehalt an Kali.

Die angeführten Thatsachen berechtigen zu dem Schluss, das das Sauerwerden einer Emulsion von bitteren Mandeln sehr große Aehnlichkeit mit dem Sauerwerden gewöhnlicher Milch habe.

Die Gegenwart von Milchsäure in gebundenem Zustande in der sauren Flüssigkeit ist erwiesen und es kann keinem Zweifel unterliegen, das die freie, nicht flüchtige Säure die nämliche ist. Die Verwandlung des Zuckers in Milchsäure und die Vereinigung dieser Säure mit den Basen, welche die käsige Substanz in Lösung erhalten hatten, erklärt das Auftreten des Coagulums und das Ausbleiben eines Niederschlags mit Essigsäure, sobald sich eine hinreichende Menge Säure gebildet hatte, um alle käsige Substanz aus ihrer Verbindung mit den Alkalien auszuscheiden.

Ich komme nun zu der elementaren Zusammensetzung des Emulsins, dessen Analyse durch die große Menge der ihm anhängenden unorganischen Materie sehr erschwert wurde. Es erklärt dieses zugleich die große Verschiedenheit in den Resultaten, die übrigens constant genug sind, um zu zeigen, das der durch Alkohol gefällte Körper eine bestimmte Zusammensetzung hat.

Die vier ersten Bestimmungen sind mit vier verschiedenen bei 100° C. getrockneten Präparaten angestellt, deren Trocknung wegen der Beharrlichkeit, mit welcher das Emulsin die Feuchtigkeit festhält, mehrere Tage erforderte. Nro. 6 wurde bei 130° C. getrocknet. Für die Bestimmung Nro. 5 bereitete ich das Emulsin auf folgende Art. Die frische Mandelemulsion wurde zuerst tüchtig mit Aether unter einander gerührt, um das beigemischte Oel zu lösen und dann in einem dicht verschlossenen Gefäße zwei oder drei Tage lang stehen gelassen, bis sich das Gemisch in zwei Theile geschieden hatte. Die obere

Schicht, eine dicke, undurchsichtige, etwas gelatinöse Masse, war die Lösung des Oels in Aether, von welcher die untere wässrige Flüssigkeit abfiltrirt und sogleich mit Alkohol niedergeschlagen wurde. Man wird sehen, dafs das auf diese Art dargestellte Emulsin in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich von den übrigen Bereitungen abweicht.

- I. 0,354 Grm. Substanz mit 23,78 pC. Asche, also entsprechend 0,2698 Grm. reiner Substanz, gaben mit chromsaurem Bleioxyd 0,435 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,170 Grm. HO.
- II. 0,565 Grm. Substanz mit 25,79 pC. Asche, entsprechend 0,3627 Grm. reiner Substanz, gaben mit  $\text{Pb Cr O}_4$  : 0,5825 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,233 Grm. HO.
- III. 0,499 Grm. Substanz mit 35,79 pC. Asche, entsprechend 0,320 Grm. reiner Substanz, gaben mit  $\text{Pb Cr O}_4$  : 0,5015 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2125 Grm. HO.
- IV. 0,5475 Grm. Substanz mit 35,79 pC. Asche, entsprechend 0,3515 Grm. reiner Substanz, gaben mit  $\text{Pb Cr O}_4$  : 0,5415 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2335 Grm. HO.
- V. 0,4575 Grm. Substanz mit 21,95 pC. Asche, entsprechend 0,357 Grm. reiner Substanz, gaben mit  $\text{Pb Cr O}_4$  : 0,5735 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2235 Grm. HO.
- VI. 0,6455 Grm. Substanz mit 34,83 pC. Asche, entsprechend 0,4206 Grm. reiner Substanz, gaben mit  $\text{Pb Cr O}_4$  : 0,6655 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,280 Grm. HO.
- VII. 0,356 Grm. Substanz mit 23,78 pC. Asche, entsprechend 0,269 Grm. reiner Substanz, gaben, mit Natronkalk verbrannt : 0,492 Grm. Platinsalmiak.
- VIII. 0,5203 Grm. Substanz mit 21,95 pC. Asche, entsprechend 0,406 Grm. reiner Substanz, gaben nach der Verbrennung mit Natronkalk und darauf folgendem Glühen des Platinsalmiaks, 0,3265 Grm. metallisches Platin.
- IX. 1,2197 Grm. Substanz mit 25 pC. Asche, entsprechend 0,9147 Grm. reiner Substanz, gaben nach der Mischung

mit salpetersaurem Baryt und Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Weidenbusch's Methode der Schwefelbestimmung, Annal. Bd. 61. St. 370), einen Betrag von 0,0935 Grm. Ba SO<sub>4</sub>, der nach dem Glühen und Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei der zweiten Wägung 0,086 Grm. ergab, 0,0118 Grm. Schwefel entsprechend.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	43,59	43,74	42,75	42,09	43,08	43,15
H	6,96	7,33	7,37	7,34	6,81	7,39
N	11,64	11,40	11,52	11,52	11,52	11,52
S	1,25	37,53	38,36	39,05	38,59	37,94
O	36,56					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen führen zu folgendem Verhältniß der Aequivalente : C<sub>9</sub> H<sub>9</sub> NO<sub>6</sub> und bei Berücksichtigung des Schwefelgehalts 10 (C<sub>9</sub> H<sub>9</sub> NO<sub>6</sub>) + S. Die wahre Formel des Emulsins läßt sich indessen, wie dies bei allen ähnlichen Körpern der Fall ist, noch nicht ermitteln. Nach obiger Formel berechnet sich die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	43,20	43,06
Wasserstoff	7,20	7,20
Stickstoff	11,20	11,52
Sauerstoff	38,40	38,22
Schwefel		
	100,00	100,00.

Emulsin verliert seine Fähigkeit, das Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure zu zerlegen, wenn man seine Lösung der Kochhitze aussetzt, aber es behält diese Eigenschaft unverändert bei, wenn es trocken auf 100° C. erhitzt wird, auch wenn diese Temperatur einige Stunden andauert.