

Ueber das Arginin.

Von

Wl. Gulewitsch.

(Aus dem physiologischen Institut in Marburg.)

(Der Redaction zugegangen am 22. März 1899.)

Das Arginin wurde von Schulze und Steiger¹⁾ in den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge im Jahre 1886 entdeckt, und diese Beobachtung blieb einige Jahre ganz vereinzelt, bis das Arginin im Jahre 1894 von Hedin als Spaltungsprodukt von Hornsubstanz²⁾ und überhaupt von Eiweisskörpern³⁾ aufgefunden wurde und dadurch ein neues Interesse für die physiologische Chemie gewann. Die weiteren Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Körper eine hervorragende Bedeutung in der biologischen Chemie haben muss, nachdem A. Kossel⁴⁾ im Jahre 1896 gefunden hat, dass das Arginin sich bei der Spaltung der Protamine sowohl durch Säuren, wie durch Trypsin bildet, und durch die Untersuchungen von Kutscher⁵⁾ festgestellt ist, dass es auch bei künstlicher Trypsinverdauung der Eiweisskörper entsteht. Durch die Untersuchungen von Schulze und Likiernik⁶⁾ wurde das Arginin

1) E. Schulze und E. Steiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. XIX, S. 1177; diese Zeitschr., Bd. XI, S. 43.

2) S. G. Hedin, diese Zeitschr., Bd. XX, S. 186.

3) S. G. Hedin, *ibid.*, Bd. XXI, S. 155.

4) A. Kossel, *ibid.*, Bd. XXII, S. 176. A. Kossel und A. Mathews, *ibid.*, Bd. XXII, S. 190.

5) Fr. Kutscher, *ibid.*, Bd. XXV, S. 195.

6) E. Schulze und A. Likiernik, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. XXIV, S. 2701.

in eine nahe Beziehung zu den Processen der Harnstoffbildung im Organismus gebracht, durch die von Schulze und Winterstein¹⁾ wurde die Bildung von Ornithin bei der Spaltung des Arginins bewiesen: endlich ist durch die neuerdings publicirten Versuche von Ellinger²⁾ bewiesen, dass das Arginin als Muttersubstanz des Putrescins betrachtet werden muss.

Bei dieser immer zunehmenden Bedeutung des Arginins für die Biologie war es von Interesse, die Verbindungen desselben genauer kennen zu lernen, besonders diejenigen, welche für die Isolirung und die Identificirung dieser Base dienen können. Darum habe ich bereitwillig den Vorschlag des Herrn Prof. A. Kossel angenommen, solche Untersuchungen einiger Verbindungen des Arginins auszuführen.

Das Arginin, welches den ausgezeichneten Untersuchungen von Schulze und Steiger (l. c.) zu Grunde lag, war aus pflanzlichem Material dargestellt. Nachdem sich nun aus meinen Beobachtungen ergeben hatte, dass das vegetabilische Arginin von dem thierischen verschieden ist, habe ich ausser den von mir neu dargestellten Verbindungen des Arginins auch die bereits beschriebenen noch einer genaueren Untersuchung unterzogen. Ich bezeichne das thierische Arginin als ζ -Arginin (Zooarginin) im Gegensatz zu dem aus Pflanzen gewonnenen η -Arginin (Phytoarginin) von Schulze und Steiger.

Bevor ich die Resultate meiner Arbeit zusammenfassen werde, will ich zuerst ein lebhaftes Bedürfniss erfüllen, indem ich Herrn Prof. A. Kossel meinen verbindlichsten Dank abstatte für die Ueberlassung der Themata und für die Unterstützung bei dieser und den folgenden Untersuchungen.

Die für meine Untersuchungen nöthige Menge von Arginin habe ich zum Theil durch die Güte des Herrn Prof. A. Kossel in Form schon ziemlich reiner, hauptsächlich aus dem Clupein

1) E. Schulze und E. Winterstein, *ibid.*, Bd. XXX, S. 2879; diese Zeitschr., Bd. XXVI, S. 1.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. XXXI, S. 3183.

gewonnener Präparate bekommen. zum Theil habe ich es selbst aus den Testikeln von 127 Häringen dargestellt.

Zu meiner Arbeit habe ich gesalzene Häringe benutzt, deren herausgenommene Testikeln zuerst in fließendem Wasser während 48 Stunden ausgewaschen wurden.¹⁾ Die vom Kochsalz durch Auswaschen möglichst befreiten und fein zerhackten Testikeln wurden in 3 Portionen verarbeitet. Auf je 100 gr. Trockenrückstand von Testikeln wurden je 900 ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 2 Volumen Wasser) verwandt, wobei der Trockenrückstand als 20% der feuchten Testikeln angenommen und bei dem Verdünnen der Säure auch das Wasser mitgerechnet wurde, welches in den Testikeln vorhanden war, so dass zu je 300 ccm. der Säure nur je 200 ccm. Wasser zugesetzt wurden. Die Mischung wurde im Paraffinbade im Rundkolben mit aufsteigendem Kühler während 8 Stunden gekocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalk neutralisirt, der enorme Niederschlag mit Hilfe der für solche Zwecke fast unentbehrlichen Kossel'schen Filtrirvorrichtung abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und nochmals abgesaugt. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf 2—3 Liter eingedampft und dann nach Kossel's Verfahren²⁾ mit Silbernitrat versetzt, wobei die erforderliche Menge der Silberlösung festgestellt wurde, indem die Entstehung einer gelblich-braunen Fällung bei der Tüpfelprobe mit Barytwasser als Indicator diente.³⁾ Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit gepulvertem Barythydrat durch Zerreiben in einem Mörser gesättigt, der entstandene, sehr voluminöse Niederschlag nach seinem Absetzen abfiltrirt, sammt dem Filter mit Wasser

1) Die Testikeln müssen in einem breiten Gefässe frei liegend, nicht in einem Tuche resp. in einer Gaze ausgewaschen werden, da sie sonst sehr schwer von Kochsalz zu befreien sind.

2) A. Kossel, Diese Zeitschr., Bd. XXV, S. 179.

3) Solche Fällung soll sogleich nach dem Vermischen der zu prüfenden Flüssigkeit mit Barytwasser hervortreten, da eine dunkle Färbung, die nach einiger Zeit entsteht, auch bei Abwesenheit von dem nöthigen Ueberschuss des Silbersalzes durch die Reduction in der alkalischen Flüssigkeit hervorgerufen werden kann.

angerührt, abgesaugt¹⁾ und noch dreimal mit Wasser ausgewaschen, dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure vom Barythydrat befreit, bis auf 1 Liter eingedampft, filtrirt, mit Salpetersäure neutralisirt und abwechselnd mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt,²⁾ solange noch ein Niederschlag sich nach weiterem Zufügen von geringen Mengen dieses oder jenes Reagens bildet. Der entstandene, sehr voluminöse Niederschlag, welcher die Silberverbindungen von Histidin und Thymin enthielt, wurde abgesaugt, das Filtrat mit Salpetersäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei eine Reduction des Silbers statt hatte. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit strahlig krystallinisch. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen; das Filtrat wurde weiter eingedampft und mit 3 Volumen Alkohol + 1 Volumen Aether versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Dafs auf diese Weise erhaltene saure Argininsilbernitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$, welchem noch reducirtes Silber beigemischt ist, wird noch 2—3 Mal aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, wobei ein ganz weisses, analysenreines Präparat erhalten wird. Die wässerige Lösung desselben soll sich beim Verdampfen auf dem Wasserbade nicht schwärzen, mit Magnesiumhydrat gekocht kein Ammoniak entwickeln (Abwesenheit von Ammoniumnitrat), mit Silbernitrat und Spuren von Ammoniak versetzt keine Trübung zeigen (Abwesenheit von Histidin) und mit Natronlauge gemischt einen rein weissen, im Ueberschuss des Reagens löslichen Niederschlag (Abwesenheit von überschüssigem Silbernitrat) geben.

1000 gr. feuchte, ausgewaschene Testikeln lieferten 7,7 gr. freies Arginin, als zweimal umkrystallisirtes saures Argininsilbernitrat gewogen.

Ich ziehe es entschieden vor, das Arginin als saures und

1) Es ist rathsam, den Niederschlag zuerst abzufiltriren und dann abzusaugen, sonst werden die Papierporen durch das reducirte Silber bald verstopft.

2) S. G. Hedin, Diese Zeitschr., Bd. XVII, S. 192

nicht als basisches Argininsilbernitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 + AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, zu reinigen. Das Umkrystallisiren des letzteren Salzes ist nämlich mit einer viel grösseren Reduction des Silbersalzes verknüpft, welche durch die stark alkalische Reaction der Flüssigkeit begünstigt wird. Um die Reduction möglichst zu vermindern, muss man auf folgende Weise verfahren: die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft und dann erkalten lassen: war die Lösung nicht zu concentrirt, so scheidet sich dabei nur eine geringe weisse, amorphe Fällung¹⁾ aus, welche gerade die Reduction des Silbersalzes am meisten hervorruft, während das basische Argininsilbernitrat erst später krystallisirt. Der Niederschlag von der amorphen Fällung und von dem reducirten Silber wird abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat weiter eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wird noch einige Male umkrystallisirt, wobei der beim Verdampfen entstehende schwarze Niederschlag jedes Mal nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt wird. Das basische Argininsilbernitrat ist aber viel schwieriger frei vom reducirten Silber zu bekommen als das saure Salz.

Die in Folge der beträchtlichen Reduction des Silbersalzes frei werdende Salpetersäure führt einen Theil des basischen Argininsilbernitrats in das saure Salz über, welches in Wasser 12 Mal leichter als jenes Salz löslich ist. So hat z. B. Hedin²⁾ bei der Darstellung des basischen Argininsilbernitrates aus der Mutterlauge desselben das saure Salz bekommen: dergleichen erwies sich das von mir direkt aus dem mit Salpetersäure nicht angesäuerten Filtrate von der Histidinsilberbase dargestellte Salz als ein Gemenge von dem basischen und von dem sauren Argininsilbernitrate:

- I. 0.1719 gr. Substanz gaben beim Glühen 0.0470 gr. Ag.
 II. 0.1578 gr. Substanz von einer anderen Darstellung hinterliessen beim Glühen 0.0446 gr. Ag.

Berechnet für:

Gefunden:		$C_6H_{14}N_4O_2 + AgNO_3$	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3$
	I.		$+ \frac{1}{2}H_2O$
Ag	27.34%	30.55%	26.50%
	II.		$- AgNO_3$
	28.26%		

¹⁾ Ueber die Natur derselben s. S. 208.

²⁾ S. G. Hedin. Diese Zeitschr., Bd. XX, S. 189.

Um die Verluste in Folge der Bildung von dem leicht löslichen sauren Salze zu vermeiden, muss man die Mutterlauge von dem auskrystallisirten basischen Salze entweder auf das saure Salz verarbeiten oder wiederum in das basische Salz überführen. Versetzt man zu dem letzten Zwecke die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur Bildung einer constanten Trübung und verdampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation, so bekommt man wiederum die Reduction beim Erwärmen und die Abscheidung einer amorphen Fällung nach dem Erkalten der Flüssigkeit. Es ist noch zu bemerken, dass die Reduction bei Abwesenheit des überschüssigen Silbernitrats auf Kosten des basischen Argininsilbernitrats selbst vor sich gehen muss. Aus diesen Gründen ist es viel bequemer, das Arginin als saures Argininsilbernitrat zu reinigen, dessen Umkrystallisiren mit einer weit geringeren Reduction des Silbersalzes verknüpft ist.

Das Arginin lässt sich auch als Argininkupfernitrat gut reinigen, wie es die Analysen von verschiedenen Präparaten zeigen, die aus noch unreinen Portionen von Argininnitrat dargestellt und nur einmal krystallisirt werden:

- III. 0,1897 gr. der Substanz 1 lieferten beim Glühen 0,0282 gr. CuO .)
 IV. 0,3811 gr. der Substanz 2 hinterliessen beim Glühen 0,0578 gr. CuO .
 V. Aus 0,2829 gr. der Substanz 3 resultirten beim Glühen 0,0422 gr. CuO .

Gefunden:

Berechnet für:

	III	IV	V	$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_2 + \text{CuNO}_3$
Cu	11,87%	12,11%	11,91%	11,83%

Fast alle von mir untersuchten Argininverbindungen wurden aus dem sauren Argininsilbernitrat dargestellt, dessen vollkommene Reinheit durch die Reactionen und durch die Analysen bewiesen wurde. Einige Verbindungen wurden aus dem ebenfalls reinen Argininkupfernitrat erhalten. Das Argininchlorid wurde als solches durch mehrmalige Krystallisation gereinigt.

Arginin, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$, wurde aus dem reinen sauren Argininsilbernitrat durch die Ueberführung desselben in das

1) Die Substanzen für die Analysen III—V wurden bei 105 bis 110° getrocknet. Das Kupferoxyd wurde bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht.

Argininsilber und durch die Zersetzung der Silberbase mit Schwefelwasserstoff dargestellt: die filtrirte und zum dünnen Syrup verdampfte Flüssigkeit fing nach dem Erkalten rasch zu krystallisiren an. Die Krystalle bildeten rosettenartige Drusen von rechtwinkeligen oder zugespitzten Tafeln und dünnen Prismen. Sie wurden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Substanz hatte einen scharfen Zersetzungspunkt, der bei $207\text{--}207,5^\circ$ lag.¹⁾ Das Arginin hat einen schwach bitterlichen Geschmack und keinen Geruch. Es verhält sich wie ein Alkali: es reagirt stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, welche beim wiederholten Verdampfen der Lösungen wiederum entweicht;²⁾ es fällt die Oxyde aus den Lösungen der Salze von schweren Metallen: Silberoxyd löst sich in der Kälte in Argininlösung entweder gar nicht oder sehr schwierig; aus Ammoniaksalzen wird Ammoniak durch das Arginin schon in der Kälte ausgetrieben. In Wasser ist Arginin leicht löslich, in kochendem Alkohol dagegen fast unlöslich.

Mit Hülfe der Raoult'schen Gefriermethode habe ich das Molekulargewicht des Arginins bestimmt. Die Substanz wurde bei 110° getrocknet, wobei sie sich als vollkommen frei von Kohlensäure (die Prüfung mit Barytwasser) erwies. Als Lösungsmittel wurde Wasser genommen.³⁾

g	Δ	M
0,47%	0,065°	137
1,77%	0,202°	166
3,78%	0,402°	178
6,07%	0,620°	185
M (für $C_6H_{14}N_4O_2$ berechnet) = 174.		

1) Alle Temperaturangaben sind corrigirt.

2) A. Kossel, Diese Zeitschr., Bd. XXII, S. 184.

3) Die Temperatur der Kühlflüssigkeit war -6° , die der Luft -3° . Um den Zutritt der Kohlensäure aus der Luft zu verhindern, wurde die kugelförmige Schutzvorrichtung des Apparates mit Kalilauge gefüllt und das gerade Rohr derselben mit einem mit Glasstab verschlossenen Kautschukschlauche verbunden, mittelst dessen der Rührer bewegt wurde.

Diese Bestimmungen zeigen somit unzweideutig, dass dem Arginin die Molekularformel $C_6H_{14}N_4O_2$ zukommt. Der zu niedrige im ersten Versuche gefundene Werth für das Molekulargewicht konnte sowohl durch den von der absolut kleinen Temperaturenniedrigung herrührenden Fehler, wie auch durch die elektrolytische Dissociation verursacht werden. Das geringe Steigen des für das Molekulargewicht gefundenen Werthes mit der zunehmenden Concentration der Lösung ist eine häufig zu beobachtende Erscheinung.

Argininchlorid, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$, wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und durch viermal wiederholte Krystallisation aus heissem verdünnten Alkohol gereinigt. In heissem 85%igem Alkohol ist das Salz merkwürdiger Weise schwerer löslich als in kaltem: löst man Argininchlorid in wenig Wasser und fügt so viel Alkohol hinzu, dass der Gehalt an Alkohol etwa 85% ausmacht, so wird bei genügender Concentration der Salzlösung die in der Kälte durchsichtige Flüssigkeit beim Erwärmen bald trüb und scheidet eine ölartige Schicht aus, die nach dem Erkalten und Umrühren wieder verschwindet, um beim Erwärmen aufs Neue zu entstehen: dieser Versuch lässt sich beliebig oft wiederholen. Möglicher Weise wird diese Erscheinung durch den Uebergang des krystallwasserhaltigen Salzes beim Erwärmen mit Alkohol in das krystallwasserfreie bedingt. Löst man das Argininchlorid in wenig heissem Wasser oder heissem verdünnten (etwa 75%) Alkohol und setzt der Lösung 95% Alkohol bis zur Ausscheidung einer ölartigen Schicht hinzu, so erscheinen nach einiger Zeit gut ausgebildete rosettenartige Drusen von tafelförmigen Krystallen: die Krystallisation kann durch Hinzufügen von Aether beschleunigt werden. Aus Alkohol lässt sich das Argininchlorid viel bequemer umkrystallisiren als aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist und woraus es, wenigstens aus den noch nicht reinen Lösungen, sehr langsam krystallisirt.

Das von mir untersuchte Argininchlorid enthält ein Molekül Krystallwasser:

VL 1.9095 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 140° 0,1577 gr. an Gewicht.

VII. 5.3819 gr. der lufttrockenen Substanz von einer anderen Bereitungnahmen bei 135°¹⁾ 0.4341 gr. an Gewicht ab.

	Gefunden:		Berechnet für:
	VI.	VII.	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl - H_2O$
H ₂ O	8.26%	8.07%	7.88%

Das von Schulze und Steiger²⁾ untersuchte *γ*-Argininchlorid enthielt kein Krystallwasser, während Hedin³⁾ in seinem aus den Spaltungsprodukten von Horn erhaltenen Argininchlorid ein Molekül Krystallwasser gefunden hat. Um sicher zu sein, dass der Gewichtsverlust in meinen Beobachtungen nicht durch die Verflüchtigung von Salzsäure resp. von Krystallalkohol bedingt wurde, habe ich folgende Analysen gemacht:

VIII. 0.0928 gr. der lufttrockenen Substanz 2 lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegten Kupfer- und Silberspiralen 0.1073 gr. CO₂ und 0.0674 gr. H₂O.

IX. 0.1835 gr. derselben Substanz gaben 0.1167 gr. AgCl.

X. Aus 0.1263 gr. der bei 135° getrockneten Substanz 2 wurden 0.0872 gr. AgCl erhalten.

XI. 0.2217 der bei 140° getrockneten Substanz 1 gaben 0.1507 gr. AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	VIII	IX	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl - H_2O$	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl - \frac{1}{2} C_2H_5 \cdot OH$
C	31.54%	—	31.49%	35.94%
H	8.13%	—	7.49%	7.76%
Cl	—	15.72%	15.50%	15.16%
	X	XI	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$	
Cl	17.07%	16.81%	16.82%	

Das krystallwasserfreie Salz hat keinen scharfen Schmelzpunkt: es sintert sehr stark bei etwa 208° zusammen, bei 209° fangen die Gasbläschen zu entweichen an, und gleichzeitig, oder einige Grade höher, schmilzt die Substanz unter Zersetzung.

Ich habe das spezifische Drehungsvermögen von Arginin-

1) In beiden Fällen wurde die Substanz, um das Schmelzen in ihrem Krystallwasser zu vermeiden, zuerst einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie einen Theil des Wassers verlor, und dann bei 120°, später bei 135–140° entwässert. Die Substanz ist etwas hygroskopisch.

2) E. Schulze und E. Steiger. Diese Zeitschrift. Bd. XI. S. 52.

3) S. G. Hedin, *ibid.* Bd. XXI. S. 156.

chlorid und die Einwirkung von Salzsäure und Barythydrat auf dasselbe untersucht. Die Polarisationsuntersuchungen wurden mit dem grossen Lippich'schen Halbschattenpolarimeter mit dreitheiligem Gesichtsfeld ausgeführt, welcher mir von Herrn Geheimrath Prof. Th. Zincke gütigst zur Verfügung gestellt wurde: es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrath Zincke für seine freundliche Erlaubniss, diesen ausgezeichneten Apparat zu benutzen, meinen besten Dank auszudrücken. Die Resultate der Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Beobacht.	Anzahl der Molek. HCl auf 1 Mol. $C_6H_{14}N_4O_2$ HCl.	l	t°	p	d_{40}^t	e (berechnet)	α	α_D für	
								$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$	$C_6H_{14}N_4O_2$
1	0	2	20.5°	16.846°	1,0556	17.782°	+ 3,6°	10,0	12,1
2	0	2	20°	9.303°	1,0297	9.579°	+ 2,05°	10,70	+ 12,94
3	1	2	20°	9.217°	1,0345	9.535°	+ 3,76°	19,72	+ 23,85
4	2	2	20°	6.332°	1,0284	6.512°	+ 2,74°	21,04	+ 25,44
5	3 $\frac{1}{4}$	2	20°	4.278°	1,0355	4.430°	+ 1,88°	21,22	+ 25,66
6	6 $\frac{1}{4}$	2	30°	4.278°	1,0326	4.417°	+ 1,85°	20,94	+ 25,32
7	6 $\frac{3}{4}$	2	50°	4.278°	1,0243	4.382°	+ 1,83°	20,88	+ 25,25
8	13 $\frac{1}{2}$	2	20°	4.206°	1,0593	4.455°	+ 1,90°	21,32	+ 25,78
9	13 $\frac{1}{2}$	4	20°	2.450°	1,0338	2.533°	+ 2,15°	21,22	+ 25,66
10	25	4	20°	1.240°	1,0283	1.275°	+ 1,06°	20,78	+ 25,13

Der Lösung 2 wurde dann so viel Barythydrat hinzugefügt, dass nach Verbindung desselben mit der Salzsäure des Argininchlorids noch $\frac{3}{4}$ Molekül $Ba(OH)_2$ übrig bleiben sollte. Die Flüssigkeit wurde nach 20 Minuten (11), nach 3 Stunden (12) und nach 24 Stunden (13) polarisirt: dann wurde sie in einem luftdicht zugeschlossenen Kolben im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei eine ganz deutliche Entwicklung von alkalischen Dämpfen zu constatiren war. Nach dem Polarisiren (14) wurde die alkalische Flüssigkeit mit einem Ueberschuss

1 Die Eigenschaften dieser concentrirten Lösung gestatteten keine genauere Beobachtung, während bei allen übrigen Versuchen die einzelnen Ablesungen höchstens um 0.03° unter einander differirten.

von Salzsäure übersättigt, so dass 8 Moleküle freier Salzsäure in der Lösung vorhanden waren, und wiederum polarisirt (15):

Beobacht.	l.	$p^1)$	d_4^{20}	$c^1)$ (berechnet)	α	$[\alpha]_D^{20}$ für $C_6H_{14}N_4O_2$
11	4	3,472 %	1,0509	3,649 %	+ 1,66°	+ 11,37
12	2	3,472 %	1,0509	3,649 %	+ 0,83°	+ 11,37
13	2	3,472 %	1,0509	3,649 %	+ 0,85°	+ 11,65
14	2	3,475 %	1,0513	3,653 %	+ 0,85°	+ 11,63
15	4	2,565 %	1,0662	2,735 %	+ 2,72°	+ 24,86

Ueberblickt man die beim Polarisiren gewonnenen Resultate, so kann man daraus folgende Schlüsse ziehen:

1. Das von mir untersuchte Argininchlorid ist jedenfalls mit dem von Schulze und Steiger²⁾ aus Pflanzen dargestellten Argininchlorid nicht identisch, da für dieses das spezifische Drehungsvermögen von den Verfassern gleich + 33,13 angegeben ist (auf Arginin berechnet: + 40,05), während ich $[\alpha]_D = + 10,70$ (2), also fast genau dreimal weniger gefunden habe.

2. Das ζ -Argininchlorid ist in wässerigen Lösungen stark hydrolytisch dissociirt, wie es aus der bedeutenden Erhöhung seines Drehungsvermögens unter der Einwirkung von Salzsäure, wie auch aus dem geringen Herabsetzen desselben unter dem Einfluss von Barythydrat zu schliessen ist.

3. Bei dem Gehalt an 7 Molekülen freier Salzsäure (möglicher Weise schon bei einem niedrigeren Gehalt an derselben) auf 1 Molekül ζ -Argininchlorid wird sein spezifisches Drehungsvermögen constant. Aus den Beobachtungen 5, 8 und 9³⁾ ist für die wässerigen, einen genügenden Ueber-

1) Für freies Arginin angegeben.

2) E. Schulze und E. Steiger, l. c., S. 53.

3) Der Versuch 10 ist ausgeschlossen, da hier in Folge des relativ geringen absoluten Werthes von α ein Fehler bei der Ablesung von nur + 0,01° für den Werth von $[\alpha]_D$ schon einen Ausschlag von + 0,2 macht.

schluss der Salzsäure enthaltenden Lösungen von α -Argininchlorid $[\alpha]_D^{20} = + 21,25$ berechnet.

4. Die Reaction des α -Argininchlorids mit Barytwasser wird in einem kurzen Zeitraum beendigt (11—13). Die geringen, bei diesen Beobachtungen gefundenen Unterschiede sind wohl auf eine leichte Trübung der Lösung durch Baryumcarbonat zurückzuführen.

5. Die Zersetzung, welche α -Argininchlorid beim Erwärmen mit Barytwasser während 10 Minuten erleidet, ist sehr gering (14—15).

6. Der Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen des α -Argininchlorids ist, wenn er überhaupt existirt, zwischen 20—50° sehr gering (5—7).

Argininnitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wurde durch Zersetzen von reinem basischen Argininsilbernitrat resp. von Argininkupfernitrat dargestellt. Die heissen, genügend concentrirten, wässerigen Lösungen von reinem Argininnitrat krystallisiren nach dem Erkalten sehr leicht und bis zum letzten Tropfen, indem sie Aggregate von den undurchsichtigen, kreideartigen Scheiben ausscheiden, deren Ränder meistens stark nach innen gebogen sind: diese Scheiben sind durch Drusen von mikroskopischen Nadeln gebildet und effloresciren häufig sehr stark: beim Beginnen der Krystallisation bilden sich in der syrupartigen Flüssigkeit undurchsichtige Punkte, die den Colonien von gewissen Mikroorganismen ungemein ähnlich sind. Zur Reinigung des unreinen Argininnitrats ist sein Umkrystallisiren aus wässerigen Lösungen wenig geeignet und gelingt viel leichter bei der Krystallisation des Salzes aus heissem verdünnten (etwa 85%) Alkohol.

Das Argininnitrat enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser:

XII. 2,5752 gr. der lufttrockenen Substanz 1 nahmen bei 115° 0,1061 gr. an Gewicht ab.

XIII. 2,3140 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 2 verloren bei 115° 0,0854 gr. an Gewicht.

Gefunden:

Berechnet für:

	XII.	XIII.	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	4,12%	3,69%	3,66%

Das von Schulze und Steiger¹⁾ und von Hedin²⁾ untersuchte Argininnitrat enthielt ebenfalls $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

Das Salz ist etwas hygroskopisch: die lufttrockene Substanz enthält 0,3—1,0% hygroskopisches Wasser. Wurde das krystallwasserhaltige Salz nicht vorher längere Zeit bei 85° getrocknet, so backt es beim Erwärmen über 100° zusammen.

Das wasserfreie Salz hat keinen scharfen Schmelzpunkt und bildet bei etwa 175° eine trübe, halbgeschmolzene Masse, die eine Menge von Gasbläschen enthält.

Das Argininnitrat ist nach Hedin³⁾ bei 15° in 2 Theilen Wasser löslich. Es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem 85° Alkohol. Die wässrigen Lösungen von Argininnitrat reagiren neutral oder höchstens kaum bemerkbar sauer. Verdampft man eine wässrige Lösung des Argininnitrates mit Baryumcarbonat, so bildet sich theilweise freies Arginin resp. dessen Carbonat.

Die Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens gaben folgende Resultate:

Beobacht.	Anzahl der Moleküle HNO ₃ auf 1 Molekül C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ · HNO ₃	l.	p.	d _v ²⁰	c (berechnet)	α	[α] _D ²⁰ für	
							C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ · HNO ₃	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂
16	0	2	9,863 %	1,0348	10,206 %	+ 1,90°	+ 9,31	+ 12,68
17	0	6	1,781 %	1,0047	1,789 %	+ 1,14°	+ 10,62	+ 14,16
18	1	2	5,214 %	1,0457	5,452 %	+ 2,04°	+ 18,71	+ 25,18

Von Schulze und Steiger (l. c., S. 51) ist das specifische Drehungsvermögen für das φ-Argininnitrat gleich + 28,75 angegeben. Also hat auch das ζ-Argininnitrat ein fast genau dreimal geringeres Drehungsvermögen als das φ-Argininnitrat. Durch die Salpetersäure wird sein Drehungsvermögen stark erhöht.

Saures Argininnitrat, C₆H₁₄N₄O₂ · 2HNO₃, wurde durch

1) E. Schulze und E. Steiger, Diese Zeitschr., Bd. XI, S. 48.

2) S. G. Hedin, ibid., Bd. XX, S. 191, Bd. XXI, S. 156.

3) S. G. Hedin, ibid., Bd. XXI, S. 156.

das Verdampfen einer Lösung von reinem Argininnitrat, die einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthielt, im Vacuum dargestellt: die überschüssige Salpetersäure wurde im Vacuum über festem Kalihydrat ausgetrieben und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene Substanz krystallisirt entweder in langen farblosen Nadeln der Angabe von Hedin (l. c.) entsprechend, oder in warzenförmigen, durchsichtigen Drusen, oder stark glänzenden, schuppenartigen Massen von mikroskopischen, äusserst dünnen, verlängerten und zugespitzten Täfelchen.

XIV. 0.1635 gr. Substanz gaben 39.3 ccm. feuchten N. 9.5°: 732.5 mm. Bar.

Gefunden:		Berechnet für:	
	XIV.		$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$
N	27.79% ¹⁾		28.04%

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 144.5—145°.

Argininsulfat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4$, wurde aus reinem Argininkupfersulfat durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Ebenso wenig wie Schulze und Steiger (l. c., S. 55) und Hedin (l. c., S. 157), gelang es mir, dieses Salz zur Krystallisation zu bringen.²⁾ Die wässerigen, concentrirten Lösungen zeigten keine Neigung zum Krystallisiren: die Lösungen in heissem, 85° igeem Alkohol, worin das Salz sehr schwer löslich ist, und die heissen, wässerigen Lösungen, zu denen Alkohol bis zur constanten Trübung zugesetzt wurde, schieden nach Erkalten eine ölartige Schicht ab, krystallisirten aber selbst nach längerem Stehen und nach Zusatz von Aether nicht. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Alkohol ausgewaschen und bei 130° bis zur Gewichtconstanz getrocknet.

1) Ein kleines Minus an N ist vermuthlich dadurch bedingt, dass eine geringe Menge von Salpetersäure durch die Kupferspirale nicht reducirt wird. Auch Argininnitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3$, gibt nach Schulze und Steiger (l. c.) etwas weniger N.

2) Bei A. Gamgee (Die physiologische Chemie der Verdauung, Deutsche Ausgabe von L. Asher und H. R. Beyer, 1897, Leipzig und Wien, S. 273.) ist angegeben, dass das Argininsulfat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver darstellt und alles Krystallwasser bei 110° verliert, doch ist die Quelle dieser Angabe nicht ersichtlich.

Die trockene Substanz ist hygroskopisch: ihre wässrige Lösung reagiert kaum sauer.

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens lieferte folgende Resultate:

Beobacht.	Anzahl von Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4$	l	p	d_4^{20}	c berechnet	α	$[\alpha]_D^{20}$ für	
							$(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4$	$C_6H_{14}N_4O_2$
19	0	2	11,224 %	1,0441	11,719 %	+ 1,93°	+ 8,23	+ 10,55
20	0	2	4,892 %	1,0182	4,981 %	+ 0,87°	+ 8,73	+ 11,19
21	1	4	3,166 %	1,0156	3,215 %	+ 1,93°	+ 15,01	+ 19,24
22	6 $\frac{3}{4}$	4	2,253 %	1,0307	2,322 %	+ 1,62°	+ 17,44	+ 22,35

Diese Beobachtungen zeigen somit, dass auch beim α -Argininsulfat ein Zusatz von der Säure eine bedeutende Zunahme des spezifischen Drehungsvermögens bewirkt. Während bei dem α -Argininchlorid und bei dem α -Argininnitrat $[\alpha]_D$ auf freies Arginin berechnet fast dasselbe ist, wurde es für das α -Argininsulfat merklich geringer gefunden. Bei der Verdünnung der Lösungen von α -Argininsalzen zeigte sich in geringem Maasse eine Erhöhung des spezifischen Drehungsvermögens. (19—20, 16—17, 1—2). Eine Multirotation wurde bei dem α -Argininsulfat nicht beobachtet.

Argininphosphorwolframat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_3 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 24WO_3 + 10H_2O$, wurde durch Vermischen der Lösungen von reinem Argininnitrat und von reiner, nach Winterstein's¹⁾ Verfahren dargestellter und zweimal krystallisirter Phosphorwolframsäure erhalten. Der pulverige Niederschlag wurde abgesaugt und aus kochendem Wasser, worin das Salz ziemlich löslich ist, umkrystallisirt. Die nach Erkalten ausgeschiedenen, sehr kleinen Prismen, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzten, wurden analysirt:

XV. 4,9526 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 115° 0,1450 gr. an Gewicht.

	Gefunden:	Berechnet für:
	XV	$(C_6H_{14}N_4O_2)_3 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 24WO_3 + 10H_2O$
H_2O	2,93%	2,79%

¹⁾ E. Winterstein, Chem. Zeit., 1898, 54.

XVI. 1,1448 gr. der bei 115° getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen im Schiffchen 0,1461 gr. CO₂ und 0,0931 gr. H₂O.

XVII. 1,4396 gr. derselben Substanz lieferten 35,4 ccm. feuchten N (10°; 733 mm. Bar.).

	Gefunden:		Berechnet für:
	XVI	XVII	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂₃ · 2H ₃ PO ₄ · 24WO ₃
C	3,48%	—	3,44%
H	0,91%	—	0,74% ¹⁾
N	—	2,84%	2,68%

Somit enthält das wasserfreie Salz 8,32% Arginin und 91,68% Phosphorwolframsäure. Bei der Fällung der Argininsalze durch die Phosphorwolframsäure wird in concentrirten Lösungen 12—14 mal so viel Reagens verbraucht, als Arginin in der Lösung vorhanden ist. Die Zusammensetzung des Argininphosphorwolframats kann vermuthlich eine andere sein, wenn die Bedingungen der Fällung andere sind, besonders wenn eine Mineralsäure zugegen ist: in diesem letzteren Falle scheidet sich ein käsiger Niederschlag aus, der beim Stehen deutlich krystallinisch wird. Mischt man eine Lösung von einem Argininsalz auf einmal mit einer grösseren Menge von einer concentrirten Lösung der Phosphorwolframsäure, so bildet sich eine ganz schleimartige, fadenziehende Masse, die sich beim anhaltenden Umrühren in den käsigen Niederschlag umwandelt. In einem grossen Ueberschuss von Phosphorwolframsäure löst sich der Niederschlag von Argininphosphorwolframats vollkommen.

Um die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes zu untersuchen, habe ich folgende Versuche gemacht. Ich habe 5 Portionen einer Lösung von Argininnitrat genommen, die in je 500 ccm. je 0,103 gr. Arginin enthielten: in der Portion I war keine Schwefelsäure, in II waren 2,5% H₂SO₄, in III und IV 5% H₂SO₄, in V 7% H₂SO₄ zugegen: die Portion VI

1) Unter der Annahme berechnet, dass das Wolframmetaphosphat sich beim Verbrennen des Salzes bildet: entsteht dabei Wolframpyrophosphat, so soll der beim Verbrennen der Substanz gefundene Wasserstoffgehalt gleich 0,71% sein.

enthielt 0,095 gr. Arginin in 500 ccm. 5%iger Schwefelsäure gelöst. Zu jeder Portion, ausser der letzten, wurden je 9 ccm., zu VI 30 ccm. einer Lösung von Phosphorwolframsäure (1:4) hinzugefügt. Aus I fiel sogleich ein pulveriger Niederschlag aus, in II bildete sich eine starke Trübung, aus VI begann nach einigen Minuten die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, während III—V nur ein ganz geringes Opalisiren zeigten: nach 24 Stunden war in I ein pulveriger, in II ein zum Theil krystallinischer, in VI ein schön krystallinischer Niederschlag, in III—V waren aber nur einige kaum bemerkbare Flöckchen vorhanden. Dann wurden zu I und II je 10 ccm., zu III 9 ccm. der Phosphorwolframsäurelösung zugesetzt, wodurch in I ein geringer pulveriger,¹⁾ in II ein geringer krystallinischer Niederschlag wiederum entstand, und auch III jetzt eine schön krystallinische Fällung gab: ein weiterer Zusatz von Phosphorwolframsäure bewirkte keine Fällung mehr, und nur in II bildete sich, als dazu noch 10 ccm. des Reagens hinzugefügt wurden, ein kaum bemerklicher krystallinischer Niederschlag. Nach Zusatz von je 0,025 gr. Arginin (als Argininchlorid genommen) zu IV und V entstanden krystallinische Niederschläge: nach 24 Stunden wurde V mit weiteren 21 ccm. der Phosphorwolframsäurelösung gemischt, wodurch die Menge des Niederschlages noch etwas vermehrt wurde.

Diese Versuche zeigen, dass man, um das Arginin durch Phosphorwolframsäure auszufällen, einen gewissen Ueberschuss des Reagens verwenden muss, so dass der Gehalt der Flüssigkeit an freier Phosphorwolframsäure mindestens $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ %,²⁾ betrage. Bei einem gleichen geringen Ueberschuss von Phosphorwolframsäure in der Flüssigkeit ist der Niederschlag von Argininphosphorwolframat bei Gegenwart von Schwefelsäure merklich leichter löslich als in reinem Wasser, doch kann die

1) Der Zusatz von nur 1 ccm. des Reagens rief keine Fällung hervor.

2) Andererseits aber darf dieser Ueberschuss nicht übermässig gross sein, da das Argininphosphorwolframat sich in einem grossen Ueberschuss der Phosphorwolframsäure, wie schon früher gesagt, vollständig löst.

Löslichkeit des Salzes in verdünnter Schwefelsäure durch einen weiteren Zusatz von Phosphorwolframsäure bedeutend vermindert werden.

Um den Grad der Löslichkeit des Argininphosphorwolframats bei verschiedenem Gehalt der Lösung an Schwefelsäure und an Phosphorwolframsäure zu bestimmen, habe ich auch folgende Versuche gemacht: nachdem ich die oben erwähnten Mischungen I--VI 48 Stunden nach der Bildung von jedem letzten Niederschlage stehen lassen hatte, habe ich sie filtrirt, von den Filtraten ein abgemessenes Volumen genommen und darin den Stickstoffgehalt bestimmt. Die Analyse wurde ausgeführt nach folgendem mir von Prof. Kossel mitgetheilten Verfahren, welches im hiesigen Institute zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl bei Gegenwart von Phosphorwolframsäure ausgearbeitet ist: die Flüssigkeiten wurden zuerst in einer Schale (I unter Zusatz von Schwefelsäure), dann in einem Kjeldahl'schen Kolben verdampft (zu I und II wurde so viel Schwefelsäure zugesetzt, dass in der Flüssigkeit 15 bis 20 cem. 100%iger Säure waren). Als die Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages zu stossen anfang, wurden dazu 10 gr. Kaliumsulfat und 1 gr. Kupfersulfat hinzugefügt: es schied sich sogleich ein pulveriger Niederschlag ab, und die Flüssigkeit siedete jetzt ruhig; die gebildete gelbe Kruste, die den Wänden des Gefässes fest anhaftete, wurde durch direktes Erhitzen mit freier Flamme möglichst entfernt. Nach beendigter Oxydation wurde die Mischung mit Wasser verdünnt, die Wolframsäure durch Zink reducirt und die mit Kalilauge stark alkalisch gemachte Flüssigkeit nach Zusatz von Talk und von einem Stückchen Zink wie gewöhnlich abdestillirt. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In Folge der nicht unbedeutenden Schwierigkeiten, mit denen die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl bei Gegenwart von grossen Mengen der Phosphorwolframsäure verknüpft waren, darf ich den Resultaten dieser Versuche nur eine approximative Bedeutung beimessen.

Mischung	Arginin in 1 Liter vor der Fällung	Phosphor- wolframsäure (1:4) auf 1 Liter zugefügt	Schwefelsäure in 1 Liter der Mischung	$\frac{1}{10}$ norm. NaOH, die bei der Titration ver- braucht wurden (f. 500 ccm. d. Filtrates)	Arginin in 1 Liter des Filtrates gelöst geblieben
I	0,206 gr.	38 ccm.	—	7,9 ccm.	0,069 gr.
II	0,206 „	58 „	25 gr.	8,7 „	0,076
III	0,206 „	36 „	50 „	13,5 „	0,118
IV	0,256 „	18 „	50 „	23,0 „	0,201 ¹⁾
V	0,256 „	60 „	70 „	7,2 „	0,063
VI	0,190	60	50	8,2	0,071

Bei der Fällung von Arginin durch Phosphorwolframsäure in wässrigen oder schwefelsauren Lösungen bleiben somit, bei einem genügenden Ueberschuss²⁾ des Reagens, etwa 0,07 gr. Arginin in 1 Liter Flüssigkeit gelöst: ist aber die Menge der vorhandenen überschüssigen Phosphorwolframsäure ungenügend, so wird die Löslichkeit des Argininphosphorwolframats merklich erhöht, und in einer schwefelsauren Lösung können dabei, wie es auch oben (S. 194) angezeigt wurde, sogar etwa 0,2 gr. Arginin in 1 Liter Lösung bleiben.

Argininkupfernitrat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, wurde durch Kochen der Lösung von reinem Argininmitrat mit Kupfercarbonat und durch zweimalige Krystallisation des gebildeten Salzes aus heissem Wasser gewonnen. Dieses Salz krystallisirt in kugelförmigen, sehr schönen Aggregaten von dunkelblauen Nadeln oder dünnen zugespitzten Prismen. Stellt man aber das Argininkupfernitrat aus unreinem Arginin dar, so krystallisiren die Lösungen des Salzes nicht immer, und es bildet sich bisweilen ein Syrup, der beim Vermischen und Umrühren mit wenig kaltem Wasser einen reichlichen Niederschlag von Argininkupfernitrat abscheidet. Die Lösungen des Salzes reagiren alkalisch.

1) Die Menge des in der Lösung gebliebenen Arginins war vielleicht noch etwas grösser, da der Kolben zu Ende der Destillation zersprang.

2) Für die Bildung des Salzes mit 0,2 gr. Arginin sind etwa 10 ccm. der oben erwähnten Lösung der Phosphorwolframsäure nothwendig.

1 Theil des Salzes löst sich bei 13° in 95,5 Theilen Wasser, oder 100 Theile Wasser lösen 1,05 Theile Salz:

XVIII. 28,375 gr. Lösung hinterliessen 0,2942 gr. des bei 110° getrockneten Rückstandes.

Argininkupfernitrat enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches es schon über Schwefelsäure langsam verliert:

XIX. 0,5478 gr. der lufttrockenen Substanz nahmen bei 105° 0,0572 gr. an Gewicht ab.

XX. 3,4798 gr. der lufttrockenen Substanz von einer anderen Darstellung verloren bei 105—110° 0,3590 gr. an Gewicht.

XXI. 0,3691 gr. der entwässerten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0546 gr. CuO.

XXII. 0,2942 gr. der entwässerten Substanz gaben beim Glühen 0,0418 gr. CuO.

Gefunden:		Berechnet für:	
		$(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$	$(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$
		+ $3\frac{1}{2}H_2O$	+ $3H_2O$
H ₂ O	XIX XX 10,44° 10,32°	10,52%	9,46%
		$(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$	
Cu	XXI XXII 11,81° 11,35°	11,83%	

Nach Schulze und Steiger¹⁾ und Hedin²⁾ enthält das Argininkupfernitrat 3 Mol. Krystallwasser.

War das Salz vorher längere Zeit über Schwefelsäure oder einige Stunden bei 85° nicht getrocknet, so sintert es bei 100° in seinem Krystallwasser zusammen. Das krystallwasserhaltige Salz schmilzt im Capillarröhrchen bei 112—114° in seinem Krystallwasser. Das entwässerte Salz schmilzt unter starker Zersetzung bei 232—234°.

Argininkupfersulfat hat nach Schulze und Steiger (l. c., S. 55) die Zusammensetzung: $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot CuSO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$ und verliert bei 150° fast alles Krystallwasser ohne Zersetzung: bei 170° wird es schon zersetzt.

Das von mir aus reinem Argininsulfat durch Kochen mit Kupferoxydhydrat bereitete Salz krystallisirte dem Argininkupfernitrat ähnlich, doch haben die Krystalle von Arginin-

1) E. Schulze und E. Steiger, Diese Zeitschr., Bd. XI, S. 52.

2) S. G. Hedin, ibidem, Bd. XX, S. 191.

kupfersulfat eine hellere Farbe. Die Lösungen von diesem Salze bleiben leicht in hohem Grade übersättigt.

Das krystallwasserhaltige Salz schmilzt bei etwa 110° . Der Zersetzungspunkt von dem entwässerten Salze liegt bei $235 - 238^{\circ}$.

Argininquecksilberchlorid. Beim Versetzen von einer Lösung des Arginins mit einer Lösung von Quecksilberchlorid bis zu schwach saurer Reaction wurde ein sehr voluminöser, weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Säuren, sogar in Essigsäure, und in heissem Wasser leicht löste. Nach Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurde dieser Niederschlag sogar in kochendem Wasser äusserst schwer löslich; es ist möglich, dass die anfängliche leichte Löslichkeit desselben in heissem Wasser durch die Gegenwart von Quecksilberchlorid bedingt wurde. Bei der Behandlung mit viel kochendem Wasser wurde fast alles gelöst; es blieb nur ein geringer gelblicher Rückstand. Beim Erkalten schied sich bald eine starke Trübung, die sich zum Theil als ein Niederschlag zu Boden setzte, zum Theil suspendirt blieb; die Trübung und sogar ein Theil des Niederschlages gingen beim Filtriren durch das Filtrum.

Die geringe Menge des gesammelten Niederschlages wurde im Vacuum getrocknet und analysirt.

XXIII. 0,3213 der im Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gelösten Substanz wurden in der Kälte durch Schwefelwasserstoffstrom zersetzt; es resultirten 0,2478 HgS bei 105° getrocknet. Aus dem mit CaCO_3 eingedampften Filtrate von HgS wurden 0,1461 AgCl erhalten.

Gefunden:

XXIII.

Hg 66,49%

Cl 11,24%

Das Verhältniss von Hg:Cl ist 1,04:1 gleich. Aus Mangel an Substanz konnte ich leider keine weiteren Analysen ausführen. Jedenfalls aber war die analysirte Substanz kein einfaches Doppelsalz von Arginin und Quecksilberchlorid, wo Hg:Cl = 1:2 sich verhalten müsste; man muss vielmehr annehmen, dass ein Theil des Quecksilbers im Arginin Wasser-

stoff vertritt. Auch die äusserst geringe Löslichkeit der Verbindung in kochendem Wasser zeigt, dass hier kein einfaches Doppelsalz, sondern eine Quecksilberbase vorhanden ist, die der weiter beschriebenen Argininsilberbase und den Quecksilberverbindungen des Harnstoffs gewissermassen analog ist. Das Entstehen von einer Quecksilberbase, welche unter Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Arginin vor sich gehen soll, ist in Anbetracht der stark basischen Eigenschaften des Arginins wohl möglich.

Die analysirte Verbindung zersetzte sich unter Schmelzen bei 186—189°.

Saures Argininsilberniträt, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$,¹⁾ krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösungen in gut ausgebildeten, nadelförmigen, farblosen, durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen, die bis zu 4 cm. lang und gewöhnlich büschelförmig gruppirt sind; beim Erkalten der heissen gesättigten Lösungen erstarren sie in mehrere strahlige, weisse, undurchsichtige Aggregate von langen und sehr dünnen Nadeln, die sich gut absaugen lassen. Dieses Salz ist gegen das Licht viel weniger empfindlich als die anderen Silberverbindungen des Arginins, und die wässerige Lösung desselben wird beim Verdampfen auf dem Wasserbade gar nicht reducirt, sobald die Substanz rein ist. Die Reaction der wässerigen Lösungen ist sehr schwach sauer.

Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

XXIV. 0,1634 gr. Substanz lieferten 29,6 ccm. feuchten N^2 (16,5°; 741,5 mm. Bar.).

XXV. 0,1852 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0492 gr. Ag.

XXVI. 0,1338 gr. Substanz (aus der Mutterlauge der ersten Portion) lieferten beim Glühen 0,0356 gr. Ag.

XXVII. 0,1709 gr. Substanz von einer anderen Darstellung gaben beim Glühen 0,0450 gr. Ag.

1) Die Darstellung s. S. 181.

2) Wie beim sauren Argininniträt wurde auch hier etwas weniger N gefunden.

	Gefunden:				Berechnet für:
	XXIV.	XXV.	XXVI.	XXVII.	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$
N	20,55%	—	—	—	20,68%
Ag	—	26,57%	26,61%	26,33%	26,50%

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde beobachtet, dass die warmgesättigten Lösungen des Salzes beim Erkalten sehr leicht, sogar beim Reiben mit einem Glasstabe übersättigt bleiben. Darum wurde die warmgesättigte wässrige Lösung in 2 Portionen getheilt: die eine wurde nach 9 Stunden und häufigem Reiben mit einem Glasstabe abfiltrirt und das Filtrat zur Löslichkeitsbestimmung verwandt (XXVIII), während die Löslichkeit in der zweiten Portion (XXIX) nach 6tägigem Stehen bei einer constanten Temperatur und unter Abschluss des Lichtes und häufigem Reiben mit dem Glasstabe bestimmt wurde. Die Resultate der beiden Versuche waren ganz übereinstimmend:

XXVIII. 23,722 gr. der bei 16° gesättigten Lösung hinterliessen 2,8683 gr. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Rückstandes.

XXIX. 29,854 gr. der bei $15,5-16^\circ$ gesättigten Lösung gaben 3,6110 gr. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Rückstandes.

Also löst sich bei $15,5-16^\circ$ 1 Theil des Salzes in 7,27 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser lösen 13,75 resp. 13,76 Theile Salz.

Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens in wässriger Lösung gab folgendes Resultat:

N^o 23: 1 — 2; $p = 8,112^\circ$; $d_4^{20} = 1,0452$; c (ber.) = 8,479%; $\alpha = + 0,95$
 $[\alpha]_D^{20} = + 5,60$.

Auf Argininitrat berechnet ist $[\alpha]_D^{20} = + 9,61$. Das specifische Drehungsvermögen von Argininitrat wird folglich durch Silbernitrat nicht geändert.

Saures Argininsilbernitrat schmilzt unter starker Zersetzung. Die eine Portion schmolz bei $180-183^\circ$; der Zersetzungspunkt des Salzes von einer anderen Darstellung lag bei $180-181^\circ$, des Salzes von einer dritten Darstellung bei $176-177^\circ$.

Basisches Argininsilbernitrat. $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$, wurde, wie auch das entsprechende saure Salz,

zuerst von Hedin¹⁾ dargestellt. Ich habe es aus dem sauren Argininsilbernitrat durch Versetzen der Lösung desselben mit der berechneten Menge von Barytwasser und durch 4mal wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser (vgl. S. 182) erhalten. Das basische Argininsilbernitrat krystallisirt in rosettenartigen oder warzenförmigen Aggregaten von farblosen, durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen, die viel kürzer und dicker sind als die Krystalle von saurem Argininsilbernitrat. Die Lösungen von basischem Argininsilbernitrat reagiren, der Angabe von Hedin²⁾ entsprechend, stark alkalisch. Dieses Salz ist weniger beständig als das saure Argininsilbernitrat: es färbt sich viel leichter am Licht, und sogar die reinen Lösungen desselben werden beim Verdampfen auf dem Wasserbade schwach reducirt, wenigstens an den Wänden der Schale, wo das feste Salz sich beim Verdampfen ausscheidet.

XXX. 0.1617 gr. der lufttrockenen Substanz gaben beim Glühen 0.0497 gr. Ag.

XXXI. 0.2595 gr. der lufttrockenen Substanz, von einer anderen Darstellung hinterliessen beim Glühen 0.0787 gr. Ag.

XXXII. 0.2226 gr. der bei 100° getrockneten Substanz³⁾ lieferten beim Glühen 0.0696 gr. Ag.

Gefunden:

Berechnet für:

XXX.	XXXI.	XXXII.	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	$C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3$
Ag 30.74%	30.33%	31.27%	30.55%	31.35%

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde gefunden, dass
XXXIII. 40.018 gr. der bei 16—16,5° gesättigten wässrigen Lösung 0,4459 gr. des im Vacuum getrockneten Rückstandes hinterliessen.

1 Theil Salz löst sich somit bei 16—16,5° in 88,7 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser lösen 1,13 Theile Salz: nach Hedin (l. c.) löst sich 1 Theil Salz bei 16° in 81 Theilen Wasser. Die Lösungen von basischem Argininsilbernitrat bleiben leicht übersättigt; in Folge dessen krystallisirt das Salz gewöhnlich nach mehreren Stunden nach dem Erkalten seiner Lösung und kann somit von der sogleich nach dem Erkalten sich ausscheidenden amorphen Substanz getrennt werden

1) S. G. Hedin. Diese Zeitschr., Bd. XX, S. 187.

2) S. G. Hedin. Diese Zeitschr., Bd. XXI, S. 156.

3) Das Salz wurde dabei hellbraun.

(S. 182). In heissem Wasser ist die Substanz viel leichter löslich als in kaltem: in Alkohol und Aether ist sie unlöslich.

Basisches Argininsilbernitrat hat einen scharfen Zersetzungspunkt, der beim langsamen Erhitzen bei 164° liegt.

Argininsilber. Versetzt man eine wässerige Lösung von saurem oder basischem Argininsilbernitrat mit so viel Silbernitrat, dass auf 1 Molekül Arginin 2 Moleküle Silbernitrat vorhanden sind, und setzt dann zu der Mischung die Menge von Barytwasser oder Natronlauge, welche nothwendig ist, um die Salpetersäure vollständig zu binden, so bekommt man einen voluminösen, schneeweissen, amorphen Niederschlag, der zuerst beim Umrühren verschwindet, später aber, wenn alles saure Argininsilbernitrat in das basische Salz übergeführt ist, constant wird. Ich habe einige Versuche der Darstellung dieser Verbindung gemacht, die unter folgenden Bedingungen ausgeführt wurden:

1. Saures Argininsilbernitrat wurde mit den berechneten Mengen von Silbernitrat und $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge versetzt:

2. es wurden nur 80% der nöthigen Menge von Silbernitrat und etwa 70% der berechneten Menge von 3° igem Barytwasser verbraucht:

3. zu einer Lösung von basischem Argininsilbernitrat wurde so viel Silbernitrat hinzugefügt, dass die Lösung bei der Tüpfelprobe mit Natronlauge eine gelbe Färbung gab: dann wurde die Flüssigkeit mit so viel $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge versetzt, dass auf 1 Molekül Arginin 2 Moleküle Natronlauge vorhanden waren:

4. eine Lösung von saurem Argininsilbernitrat mit der zugesetzten äquimolekularen Menge von Silbernitrat wurde mit etwa 60% der nothwendigen Quantität von 3° igem Barytwasser gemischt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit weiteren etwa 35% der berechneten Menge von Barytwasser versetzt. Dieser zweite Niederschlag wurde für die Analyse genommen:¹⁾

1) Der erste Niederschlag wurde nicht analysirt, da er eine deutliche graue Farbe hatte und ohne Zweifel beigemischtes Silberoxyd enthielt, welches wahrscheinlich in Folge des zu schnellen Zufließens des Barytwassers entstanden war. Der zweite Niederschlag war schneeweiss.

5. saures Argininsilbernitrat, 99,4% der berechneten Menge von Silbernitrat und die nothwendige Quantität von $\frac{1}{10}$ Normalbarytwasser.

Alle Niederschläge wurden abfiltrirt und unter Abschluss des Lichtes sorgfältig mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden von jeder Spur der Reaction auf Baryt ausgewaschen, was eine lange Zeit in Anspruch nahm. Dann wurden die Niederschläge im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt.

XXXIV. 0,1726 gr. der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz gaben 0,1107 gr. CO_2 und 0,0510 gr. H_2O .

XXXV. 0,1486 gr. Substanz 1 lieferten 16,9 ccm. feuchten N (16,5°; 752 mm. Bar.)

XXXVI. Aus 0,1095 gr. der in verdünnter Salpetersäure gelösten Substanz 1 resultirten 0,0810 gr. AgCl .

XXXVII. 0,2065 gr. Substanz 2 gaben beim Verbrennen im Schiffchen 0,1298 gr. CO_2 und 0,0555 gr. H_2O .

XXXVIII. 0,4675 gr. Substanz 2 lieferten 53,6 ccm. feuchten N (16°; 746,5 mm. Bar.)

XXXIX. 0,1603 gr. Substanz 2 hinterliessen beim Glühen 0,0895 gr. Ag .

XL. 0,2520 gr. Substanz 2 gaben beim Glühen 0,1405 gr. Ag .

XLI. 0,1520 gr. Substanz 3 lieferten 17,1 ccm. feuchten N (17°; 754 mm. Bar.)

XLII. 0,1366 gr. Substanz 3 gaben 0,1009 gr. AgCl .

XLIII. Aus 0,2020 gr. Substanz 4 resultirten 23,05 ccm. feuchten N (11,5°; 741 mm. Bar.)

	XXXIV.	XXXV.	XXXVI.	XXXVII.	XXXVIII.	XXXIX.	XL.	XLI.	XLII.	XLIII.
C	17,50%	—	—	17,15%	—	—	—	—	—	—
H	3,31%	—	—	3,01%	—	—	—	—	—	—
N	—	13,09%	—	—	13,10%	—	—	12,95%	—	13,23%
Ag	—	—	55,68%	—	—	55,83%	55,75%	—	55,60%	—

Berechnet für:

	Gefunden:	$3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Ag}_3\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
C	17,33%	16,64%
H	3,46%	3,20%
N	13,09%	12,97%
Ag	55,72%	56,10%
O	10,70%	11,09%

1. Die Substanz muss äusserst vorsichtig verbrannt werden, sonst zersetzt sie sich plötzlich, fast unter Verpuffen.

Die Resultate der Analysen XXXIV—XLIII lassen sich durch keine einfachere Formel ausdrücken, und stimmen gut mit der Formel: $3C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O + C_6H_{11}Ag_3N_4O_2 \cdot H_2O$ überein. Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt²⁾ wird wohl durch das Beimischen von Kohlensäure zu der Verbindung bedingt, wie es weiter unten erörtert wird.

Zwar haben bei der Analyse die unter den verschiedenen Bedingungen dargestellten Substanzen die untereinander gut stimmenden Zahlen gegeben, aber es scheint doch, als ob es sich hier nicht um eine einzige chemische Verbindung, sondern um eine blosse Mischung handelt, welche vorzugsweise in den oben angedeuteten Verhältnissen gebildet wird, welche aber unter den anscheinend gleichen Bedingungen auch eine andere Zusammensetzung haben kann. Wenigstens hat die Substanz 5 bei der Analyse die von früher erhaltenen Werthen abweichenden Zahlen geliefert:

XLIV. 0.1682 gr. der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz 5 gaben 0,1078 gr. CO_2 und 0,0473 gr. H_2O .

XLV. 0.2556 gr. der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz lieferten 0,1669 gr. CO_2 und 0,0718 gr. H_2O .

XLVI. Aus 0.2552 gr. Substanz resultirten 29.1 cem. feuchter N. (12°: 746 mm. Bar.)

XLVII. 0.1221 gr. Substanz gaben 0.0874 gr. $AgCl$.

XLVIII. 0.0983 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0532 gr. Ag .

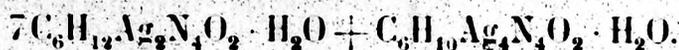
Gefunden:

Berechnet:

	XLIV.	XLV.	XLVI.	XLVII.	XLVIII.	$C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O$	$C_6H_{11}Ag_3N_4O_2 \cdot H_2O$
C	17.48%	17.81%	—	—	—	17.73%	14.03%
H	3.15%	3.14%	—	—	—	3.48%	2.55%
N	—	—	13.28%	—	—	13.83%	10.94%
Ag	—	—	—	53.88%	54.12%	53.15%	63.10%
O	—	—	—	—	—	11.81%	9.38%

Also wurde in diesem Falle ein Gemenge erhalten, in dem viel weniger von der Base mit dem höheren Gehalt an Silber vorhanden war. Der Kohlenstoffgehalt war auch in der

1) Oder auch mit der Formel:



worüber die Analyse selbstverständlich keine Entscheidung treffen kann.

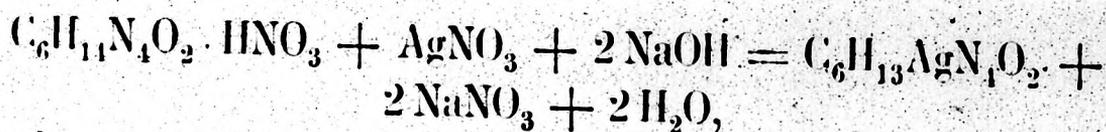
2) Das Verhältniss von C : N = 1.55 : 1, während es eigentlich niedriger als 1.50 : 1 sein sollte.

Substanz 5 etwas grösser, als berechnet ist, nämlich war $C:N = 1,55:1$.

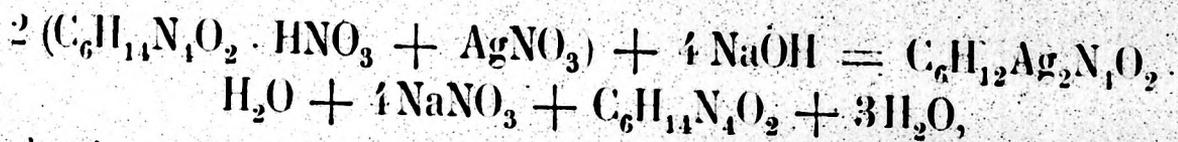
Ich habe versucht, die 3 Moleküle Silber enthaltende Base darzustellen. Zu dem Zwecke habe ich die Lösung von basischem Argininsilbernitrat mit so viel Silbernitrat versetzt, dass auf 1 Molekül Arginin 3 Moleküle Silbernitrat enthalten waren, und dann zu der Lösung vorsichtig $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge zugesetzt. Dabei waren aber schon die ersten Portionen des entstandenen Niederschlages bräunlich-grau gefärbt, enthielten somit beigemischtes Silberoxyd. Der höchste Silbergehalt, welchen ich im Argininsilber bis jetzt finden konnte, war 57,06% (Anal. II): so viel Silber enthielt nämlich die Verbindung, welche sich als eine geringe, schneeweisse Fällung ausschied, als das Filtrat von dem Niederschlage 3 (s. oben) mit $\frac{1}{8}$ der schon verbrauchten Menge von $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge versetzt wurde:

II. 0,0843 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0481 gr. — 57,06% Ag.

Als die Lösung von saurem Argininsilbernitrat, wozu kein Silbernitrat hinzugefügt wurde, mit der für die Neutralisation von aller Salpetersäure nöthigen Menge von $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge versetzt wurde, entstand keine Monosilberbase nach der Gleichung:



sondern war die zwei Atome Silber enthaltende Base nach der Gleichung:



als ein schneeweisser, käsiger Niederschlag gebildet: die Reaction der Mischung war der zweiten Gleichung gemäss keine neutrale, sondern basisch.

I. 0,2162 gr. Substanz gaben beim Verbrennen im Schiffchen 0,1432 gr. CO_2 und 0,0694 gr. H_2O .

II. 0,0964 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0520 gr. Ag.

III. Aus 0,1014 gr. Substanz wurden 0,0725 gr. $AgCl$ erhalten.

III. 0,2268 gr. Substanz von einer anderen Darstellung lieferten beim Glühen 0,1216 gr. Ag.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O$
C	18,07%	—	—	17,73%
H	3,59%	—	—	3,48%
Ag	—	53,94%	53,82%	53,15%

Somit hatten die analysirten Verbindungen die Zusammensetzung der Silberbase: $C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O$, der noch eine geringe Menge der Silberbase mit 3 Atomen Silber beige-mischt war.

Die Verbindung $C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O$ ist dem von Hedin¹ erhaltenen Histidinsilber, $C_6H_7Ag_2N_3O_2 \cdot H_2O$, ganz analog, wird aber nicht, wie dieses, durch Zufügen von Ammoniak zur Lösung von Argininsilbernitrat gefällt, sondern bedarf für ihre Bildung der Mitwirkung von Baryt- oder Natronhydrat. Für das Argininsilber gibt es noch zwei die Sache complicirende Verhältnisse, welche dem Histidinsilber, wie es scheint, fehlen, und welche durch viel stärkere basische Eigenschaften des Arginins dem Histidin gegenüber erklärt werden können: diese Verhältnisse sind:

1. Ausser $C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O$ wird noch eine Base von der vermuthlichen Zusammensetzung $C_6H_{11}Ag_3N_4O_2 \cdot H_2O$ gebildet. Diese letztere entsteht im Verhältniss zu der ersten Base in einer viel geringeren Menge. Dass die bei der Analyse XXXIV—XLVIII gefundenen Werthe durch die Beimischung von Silberoxyd beeinflusst wurden, ist nicht anzunehmen, da die Gegenwart von geringsten Mengen des Silberoxyds durch die Veränderung der Farbe des Niederschlages leicht zu entdecken wäre, während sogar die 57,06% Ag enthaltende Verbindung (Anal. II.) eine schneeweisse Farbe hatte. Soweit meine Beobachtungen reichen, bildet sich Silberoxyd nur dann, wenn man die Lösung der gleichen Moleküle von basischem Argininsilbernitrat und von Silbernitrat mit den ersten Portionen der nöthigen Menge von 3%igem Barytwasser versetzt, ohne tüchtig umzurühren: dabei kann ein gelblich-grauer Niederschlag entstehen, welcher sich, wenn keine grössere Menge von Barythydrat auf einmal zugesetzt war, beim Umrühren in einen

¹ S. G. Hedin, diese Zeitschr., Bd. XXII, S. 194.

rein weissen umwandelt: nach weiterem Zusatz von Barytwasser scheidet sich ein weisser Niederschlag ab. Nimmt man $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge oder $\frac{1}{10}$ Normalbarytwasser, so bekommt man nur die weisse Fällung. Desgleichen zeigen die Analysen I—LIII, dass das Plus im Silbergehalt nicht durch beigemischtes Silberoxyd bedingt ist.

2. Das Argininsilber zieht aus der Luft etwas Kohlensäure an, wovon das constante Plus im Kohlenstoffgehalt abhängt. Es ist nicht zu verkennen, dass Kohlenstoffbestimmungen im Argininsilber mit einigen Schwierigkeiten verknüpft sind, da die Substanz äusserst vorsichtig erhitzt werden muss, sonst verbrennt sie zu rasch, fast unter Verpuffung, wodurch leicht ein Fehler in Folge der Bildung von den durch die Kupferspirale nicht reducirten Stickstoffoxyden entstehen kann. Dadurch wurde theilweise der Kohlenstoffwerth bei der Analyse L erhöht, welche die erste von mir ausgeführte Verbrennung des Argininsilbers war, und wo das Wasser im Chlorcalciumrohr in der That deutlich sauer reagierte. Da aber auch diejenigen Verbrennungen, welche ganz vorsichtig und regelmässig vor sich gingen, und sogar diejenigen Analysen, bei welchen die Substanz mit einer grossen Menge von gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt wurde, und bei welchen das Wasser des Chlorcalciumrohres ganz neutral reagierte, immer doch ein Plus im Kohlenstoffgehalt gegeben haben, so muss noch eine andere Quelle für diesen constanten Fehler vorhanden sein, und zwar die Beimischung von einem Carbonate zu der Silberbase. Dies liess sich beweisen, als etwa 0,2 gr. der Substanz $\frac{1}{4}$ mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren, gekocht und die Dämpfe durch Barytwasser durchgeleitet wurden. Es entstand sofort eine deutliche Trübung, welche bei der Kontrollprobe ausblieb. Also verhält sich das Argininsilber der Kohlensäure gegenüber wie das Arginin selbst.

Das Argininsilber stellt nach dem Trocknen eine weisse Masse dar, die sich leicht zu einem sehr feinen Pulver zerreiben lässt, wobei sie stark elektrisch wird. Am zerstreuten Tageslicht wird das trockne Argininsilber ziemlich rasch dunkel, während es in Form des unter Wasser vertheilten Nieder-

schlages gegen das Licht viel weniger empfindlich ist. Durch Wärme wird die Verbindung in feuchtem Zustande leicht zersetzt: das mit Wasser benetzte Argininsilber wurde bei 50° stark dunkel, bei 75° schwarz, während das trockene Argininsilber sich sogar bei 100° nur sehr schwach bräunt. Die Verbindung zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, bisweilen fast unter Verpuffen, ohne zu schmelzen.

Das Argininsilber löst sich äusserst schwer in kaltem Wasser, schwer in heissem, wobei die Substanz sich beträchtlich schwärzt;¹⁾ nach dem Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich ein amorpher, weisser Niederschlag ab. In Säuren, sogar in der Essigsäure, löst sich die Verbindung leicht. Ebenfalls löst sich der frisch gefällte Niederschlag derselben sehr leicht in Ammoniak und scheidet sich nach dem Entweichen des Ammoniaks amorph aus. Das Argininsilber löst sich auch in der Lösung von Arginin, allerdings nicht besonders leicht: durch die Mitwirkung des freiwerdenden Arginins wird wahrscheinlich auch die Erscheinung bedingt, dass die mit Natronlauge versetzte Lösung von einem Argininsilbernitrat einen Niederschlag gibt, der sich in der überschüssigen Natronlauge leicht und vollständig auflöst, während der bei Gegenwart einer genügenden Menge des hinzugefügten Silbernitrates entstandene Niederschlag des Argininsilbers (mit einem grösseren Gehalt an Silber) sich in einem Ueberschuss von Natronlauge so gut wie gar nicht löst.

Um die Löslichkeit des Argininsilbers in destillirtem Wasser und in Barytwasser zu ermitteln, was bei der Fällung des Arginins nach dem Kossel'schen Verfahren von Wichtig-

1) Stellt man das basische Argininsilbernitrat auf solche Weise dar, dass man die Lösung des sauren Salzes bis zur constanten Trübung mit einem Alkali versetzt, den Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallisation eindampft, so schwärzt sich die Flüssigkeit mehr oder weniger stark, und nach Erkalten der nochmals filtrirten Lösung scheidet sich eine geringe, amorphe, eventuell klebrige Fällung aus, die aus dem Argininsilber besteht. Durch die Gegenwart der bei der Reaction gebildeten Silberbase wird zum Theil die Reduction der Lösungen von basischem Argininsilbernitrat hervorgerufen.

keit sein kann, habe ich folgende Versuche gemacht. Der frisch gefällte und ausgewaschene Niederschlag von Argininsilber 5 wurde mit 200 cem. destillirtem Wassers resp. 200 cem. kalt gesättigter Lösung von Barythydrat in 3%iger Lösung von Baryumnitrat in Flaschen mit Glasstopfen unter Abschluss des Lichtes mit Hilfe einer Maschine 4 Stunden lang geschüttelt, von dem Filtrate ein abgemessenes Volumen genommen und mit Schwefelwasserstoff (bei der barythaltigen Lösung nach vorherigem Ansäuern mit Essigsäure) zersetzt, die Flüssigkeit stark eingedampft, der Niederschlag von Schwefelsilber abfiltrirt, ausgewaschen und sammt dem Filtrum im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome, dann an der Luft geglüht, und metallisches Silber gewogen.

LIV. 197 cem. der Lösung im destillirten Wasser gaben 0,0088 gr. Ag.
LV. 168 cem. der Lösung in Barytwasser + Baryumnitrat lieferten 0,0078 gr. Ag.

Daraus folgt, dass in 1 Liter destillirten Wassers sich bei gewöhnlicher Temperatur 0,035 gr. resp. in 1 Liter Lösung von Barythydrat + Baryumnitrat 0,036 gr. Arginin in Form von Argininsilber lösen, so dass die Löslichkeit des Argininsilbers in beiden Lösungsmitteln als eine gleiche zu betrachten ist. Der Niederschlag der ungelöst gebliebenen Verbindung war in dem ersten Versuche ganz weiss, in dem zweiten mit einer kaum bemerkbaren braunen Nuance. Beim Schütteln mit 3%iger Natronlauge wird der Niederschlag deutlich braun, und es löst sich dreimal so viel Substanz als im Wasser.

Dibenzoylarginin, $C_6H_{12}(C_6H_5 \cdot CO)_2N_4O_2$, habe ich durch die Benzoylirung nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt. Unmittelbar aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich nur ein äusserst geringer, klebriger, bräunlicher Niederschlag ab, während das Dibenzoylarginin sich aus dem Filtrate davon erst nach dem Ansäuern ausscheidet. Ich bin dabei in folgender Weise verfahren: die filtrirte Flüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit etwa $\frac{1}{2}$ Volumen Aether überschichtet und mit verdünnter Salzsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht resp. bis die wässrige Flüssigkeit eine deutliche Reaction auf Congo angenommen hat.

Die ausgeschiedene Benzoesäure löst sich beim Schütteln im Aether, während das Dibenzöylarginin sich als ein zum Theil käsiger, zum Theil pulveriger Niederschlag¹⁾ gewöhnlich an der Grenze zwischen der wässerigen und der ätherischen Schicht absetzt. Man trennt den Niederschlag von beiden Flüssigkeiten möglichst ab, spült ihn 2—3 mal mit wenig kaltem Wasser aus, saugt ab und wäscht behufs der Entfernung von Benzoesäure einige Male mit Aether unter schwachem Absaugen aus.²⁾ Nach dem Trocknen krystallisirt man den Niederschlag 1—2 mal aus kochendem Wasser um. Nach dem Erkalten der durch den Heisswassertrichter filtrirten Lösung scheidet sich ein Filz von kleinen, noch mit blossen Auge gut erkennbaren Nadelchen aus, welche abfiltrirt, ausgewaschen und analysirt wurden.

LVI. 0,1040 gr. der bei 125° getrockneten Substanz 1 gaben beim Verbrennen im Schiffchen 0,0557 gr. H₂O.³⁾

LVII. 0,1136 gr. der Substanz 1 lieferten beim Verbrennen im Schiffchen 0,0604 gr. H₂O.

LVIII. 0,1370 gr. der bei 120° getrockneten Substanz 2 gaben beim Verbrennen mit Bleichromat gemischt 0,3139 gr. CO₂ und 0,0779 gr. H₂O.

LIX. Aus 0,1100 gr. der Substanz 1 resultirten 14,05 cem. feuchter N (13°; 750 mm. Bar.)

LX. 0,2544 gr. der Substanz 2 lieferten 32,3 cem. feuchten N (13,5°; 746 mm. Bar.)

	Gefunden:					Berechnet für
	LVI.	LVII.	LVIII.	LIX.	LX.	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄
C	—	—	62,50%	—	—	62,78%
H	5,96%	5,95%	6,36%	—	—	5,80%
N	—	—	—	14,89%	14,69%	14,69%
O	—	—	—	—	—	16,73%

1) Bisweilen, namentlich aus etwas warmen Flüssigkeiten, scheidet sich auch ein klebriger Niederschlag ab, der sich beim Stehen in den käsigen oder pulverigen verwandelt.

2) Sollte das Absaugen langsam vor sich gehen, so könnte man den Niederschlag vorsichtig abpressen, trocknen und dann mit Aether extrahiren; bei meinen Versuchen war es nicht nothwendig. Im Aether löst sich bei dem oben beschriebenen Verfahren nur eine ganz geringe Menge von einer stickstoffhaltigen Substanz.

3) Die Kohlenstoffbestimmungen in den Analysen LVI u. LVII lieferten nur etwa 60% C in Folge der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff, da die Substanz eine schwer verbrennliche Kohle hinterlässt.

Die Verbindung scheidet sich ohne Krystallwasser aus.

Die Ausbeute an Dibenzoylarginin ist beim einmaligen Benzoyliren gering. In einem Versuche, wo ich 1,8 gr. Arginin-nitrat in 25 ccm. Wasser gelöst mit 120 ccm. 10^o/oiger Natron-lauge und 15 ccm. Benzoylchlorid geschüttelt habe, war die Ausbeute an roher Substanz 25—30^o der theoretischen; ein anderer Versuch, wo 2,5 gr. Arginin-nitrat in 25 ccm. Wasser gelöst und abwechselnd mit 50 ccm. 15^o/oiger Natronlauge und 9 gr. reinem Benzoylchlorid¹⁾ nach und nach unter kräftigem Schütteln gemischt wurde, lieferte nur 15^o der theoretischen Ausbeute. Eine viel grössere Ausbeute lässt sich aber erzielen, wenn man die vom Niederschlage des Dibenzoylarginins getrennte wässrige Flüssigkeit verdampft und nochmals benzoyleirt, und diese Operation auch mit der neuen erhaltenen wässrigen Flüssigkeit wiederholt. Auf diese Weise wurde die gesammte Ausbeute bis zu 50^o der theoretischen erhöht.

Ich konnte das Dibenzoylarginin auch krystallographisch untersuchen, da Herr Geheimrath Prof. M. Bauer die grosse Freundlichkeit hatte, mir die zu einer krystallographischen Untersuchung nothwendige Apparate gütigst zur Verfügung zu stellen. Für die Erlaubniss, in seinem Institute einige krystallo-graphische Arbeiten auszuführen, bin ich Herrn Prof. M. Bauer zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Das Dibenzoylarginin krystallisirt unter dem Mikroskop aus heissen Lösungen in langen Nadeln und in rhombischen, sehr regelmässig ausgebildeten Tafeln: hauptsächlich in der ersten Form krystallisirt die Substanz bei raschem Erkalten ihrer heissen, wässrigen Lösungen, während man die Aus-scheidung von Tafeln vorzugsweise beim langsamen Erkalten beobachtet. Die Nadeln sind gewöhnlich etwas gebogen und verästelt resp. sternförmig gruppirt: ihre Enden sind meistens zersplittert, doch waren auch Nadeln vorhanden, deren Endfläche gegen die lange Kante geradwinkelig stand. Die Auslöschung der Polarisationsebene ist der langen Kante parallel, welche die Axe der grösseren Elasticität ist. Auf der breiten

¹⁾ Siedepunkt constant bei 197—197,5^o (735 mm. Bar.)

Fläche der Nadeln ist der Austritt der ersten Mittellinie gut sichtbar, und die Ebene der optischen Axen ist der langen Kante parallel; die Krystalle sind somit positiv. Die Farbenscenen sind deutlich sichtbar und werden durch die beiden dunklen Balken symmetrisch halbirt: die Krystalle gehören folglich dem rhombischen System an. Der Linearwinkel von tafelförmigen Krystallen ist $63.5-64.5^\circ$; die Auslöschung der Polarisationsebene ist in den Tafeln diagonal und die kürzere Diagonale fällt mit der Axe der grösseren Elasticität und mit der Ebene der optischen Axen zusammen; die Tafeln zeigen den Austritt der ersten Mittellinie. Somit sind die beiden Krystallarten untereinander identisch und nur nach zwei senkrechten Richtungen ausgebildet.

In kochendem Wasser ist das Dibenzoylarginin schwer löslich: beim anhaltenden Kochen löst sich ein Theil der Substanz in etwa 750 Theilen Wasser. In kaltem Wasser ist das Dibenzoylarginin noch weniger, in kochendem Alkohol leichter löslich.

Das Dibenzoylarginin schmilzt unter schwacher Zersetzung bei $217.5-218^\circ$; die Substanz von einer anderen Darstellung schmolz bei $217-217.5^\circ$.

Die wässerigen Lösungen von Dibenzoylarginin zeigen keine saure Reaction, doch ist nicht zu vergessen, dass diese Substanz in Wasser schwer löslich ist. In verdünnter Natronlauge wird sie leicht gelöst und daraus durch Salzsäure ausgefällt. 0.1 gr. Dibenzoylarginin, mit reinem Calciumcarbonat längere Zeit gekocht, liess im Filtrate nur eine sehr geringe Menge von Calcium entdecken.

Das Dibenzoylarginin zeigt in seinen Eigenschaften so viel Aehnlichkeit mit der Ornithursäure, dass es kaum zu bezweifeln ist, dass im Arginin bei der Benzoylirung nach der Schotten-Baumann'schen Methode dieselben zwei Amidgruppen in die Reaction hereingezogen werden, in denen auch bei der Benzoylirung des Ornithins die Wasserstoffatome vertreten werden.

Als das wichtigste Resultat meiner Arbeit möchte ich hervorheben, dass das von mir untersuchte ζ -Arginin mit dem von Schulze und Steiger¹⁾ aus den Pflanzen gewonnenen φ -Arginin sicher nicht identisch, sondern nur isomer ist. Die ausserordentlich grosse Aehnlichkeit, welche die beiden Arginine in ihren Verbindungen zeigen, schliesst die Vermuthung einer Structurisomerie aus, führt vielmehr zu der Annahme einer Stereoisomerie. Die bis jetzt gefundenen Unterschiede zwischen dem pflanzlichen und dem aus Heringstetikeln gewonnenen Arginin sind: 1. der verschiedene Krystallwassergehalt der Chloride, von denen das des φ -Arginins krystallwasserfrei ist, während das Chlorid des ζ -Arginins 1 Molekül Krystallwasser enthält. Zwar habe ich das Argininchlorid nicht aus Wasser, sondern aus verdünntem Alkohol krystallisirt, doch kann der Unterschied nicht davon abhängig sein, da Hedin²⁾ in dem durch Spaltung des Horns durch Schwefelsäure gewonnenen und aus Wasser krystallisirten Argininchlorid ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser gefunden hat.³⁾

2. Das φ -Arginin dreht die Polarisationsebene dreimal stärker als das ζ -Arginin (s. oben). Da der einzige Unterschied zwischen den chemischen Operationen, denen das eine und das andere Arginin unterworfen wurde, darin bestand, dass ζ -Arginin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und in die Silberbase bei gewöhnlicher Temperatur übergeführt wurde, so ist die Annahme einer theilweisen Racemisirung desselben kaum statt-
haft, desto weniger, da die von mir polarimetrisch untersuchten Salze des Arginins: das Chlorid, Nitrat und Sulfat, auf ganz verschiedenen Wegen gereinigt wurden.⁴⁾ Wären

1) E. Schulze und E. Steiger, Diese Zeitschr., Bd. XI, S. 52.

2) S. G. Hedin, ibid. Bd. XXI, S. 156.

3) Es existirt vielleicht noch ein Unterschied den Krystallwassergehalt von Argininkupferniträt betreffend: meine Präparate enthielten $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, während Schulze und Steiger (l. c.) und Hedin (diese Zeitschr., Bd. XX, S. 192) nur 3 Moleküle Wasser gefunden haben. Doch will ich diesen Unterschied nicht betonen, da er von der Art der Vorbereitung des Salzes zur Wasserbestimmung abhängig sein kann.

4) In allen Fällen war zuerst das freie Arginin durch Vermittelung seiner Silberbase dargestellt. Das Chlorid wurde dann direkt aus dem

somit diese Salze ein Gemenge von dem rechtsdrehenden Arginin mit dem Racemat, so müssten sie grosse Unterschiede bei der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens zeigen, während die von mir gefundenen Unterschiede vollständig erklärt werden durch die Veränderung, die das specifische Drehungsvermögen des Arginins erleidet in Folge des Eintritts von verschiedenen Säuren, die das Drehungsvermögen der Amidverbindungen bekanntlich verschieden stark und in derselben Reihenfolge beeinflussen, wie ich es für das Arginin beobachtet habe.

Ebensowenig ist die Voraussetzung annehmbar, dass das Clupein schon von vornherein ein Gemenge von viel rechtsdrehendem und wenig linksdrehendem Arginin enthielt. Solches Gemenge von Antipoden, die ja gleich löslich sein müssen, würde auch durch die Krystallisation zu trennen, oder wenigstens in seiner Zusammensetzung quantitativ zu verändern sein.

Die Frage, ob das ζ -Arginin im Molekül der Protamine resp. der thierischen Eiweissstoffe präformirt vorhanden ist, oder ob es erst durch die gewissen chemischen Operationen entsteht, soll durch weitere Untersuchungen von verschiedenen Präparaten des Arginins endgültig entschieden werden, vor Allem durch die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens des Arginins, welches durch die tryptische Verdauung der Eiweissstoffe, d. h. ohne Mitwirkung von Säuren und von höherer Temperatur entsteht. Doch zweifle ich jetzt schon kaum daran, dass im Molekül der thierischen Substanzen ein Rest von einem Arginin enthalten ist, das mit dem pflanzlichen Arginin nur isomer und nicht identisch ist.

Arginin dargestellt und einmal aus Wasser und einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Für die Darstellung des Nitrates wurde das Arginin in saures Argininsilbernitrat übergeführt, dieses umkrystallisirt und daraus das basische Salz dargestellt, welches zweimal krystallisirt und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Sulfat wurde auf folgende Weise erhalten: aus dem Arginin das Argininkupferniträt dargestellt, zweimal krystallisirt, wiederum in die Silberbase und in freies Arginin übergeführt, daraus Argininkupfersulfat erhalten, welches zweimal krystallisirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Existiren in der That zwei rechtsdrehende Arginine, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, dass im Molekül des Arginins wenigstens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind.

Die weiteren polarimetrischen Untersuchungen sind auch von dem Standpunkt aus sehr wünschenswerth, dass dadurch die Möglichkeit für eine genauere quantitative Bestimmung des Arginins gegeben wird. Da das spezifische Drehungsvermögen des Argininchlorids bei einem genügenden Gehalt an Salzsäure constant ist, so kann man nach der Zersetzung des Niederschlages von Argininsilber bei Gegenwart eines Ueberschusses der Salzsäure nach Entfärbung der Lösung mit Thierkohle durch Polarisation eines festgesetzten Quantums der Flüssigkeit die Menge des Arginins bestimmen, sobald das spezifische Drehungsvermögen dieses Arginins bekannt ist.

Marburg a. d. L., den 25. Februar 1899.