

Über Peptone.

Von

Walter Neumann.

Mit 26 Kuryenzeichnungen.

(Der Redaktion zugegangen am 22. Mai 1905.)

Der näheren Untersuchung der Peptone¹⁾ hatte sich bisher der Umstand hinderlich entgegengestellt, daß sie nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Nachdem Herr Prof. Siegfried in neuerer Zeit eine Methode zu ihrer Reindarstellung ausgearbeitet hatte, schien auch der Augenblick zur Inangriffnahme einer eingehenderen Untersuchung gekommen, und es ist daher auf Herrn Prof. Siegfrieds Anregung hin diese Arbeit unternommen worden, um die von ihm und seinen Schülern durch Anwendung rein chemischer Methoden bereits erlangten Aufschlüsse durch die Mittel der physikalischen Chemie zu erweitern. Herr Prof. Siegfried war so liebenswürdig, das von ihm, resp. nach seinen Angaben gewonnene Material in freigebigster Weise zur Verfügung zu stellen. Da indessen seine eigenen Peptonvorräte infolge der langwierigen und wenig ergiebigen Darstellungsmethode sehr beschränkt sind, so mußte mit der Substanz im höchsten Maße sparsam umgegangen werden,

¹⁾ Vergl. Paul Mühle, Versuche zur Reindarstellung des Amphopeptons, Inauguraldissertation, Leipzig 1901.

M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, S. 164 (1902), Über Antipeptone.

Ebendasselbst, S. 263, Fritz Müller, Beiträge zur Kenntnis der Antipeptone.

S. 289, Curt Borkel, Über Pepsinfibrinpepton.

S. 320, Th. Krüger, Zur Kenntnis der tryptischen Verdauung des Leims.

Friedrich Wilhelm Scheermesser, Zur Kenntnis der peptischen Verdauung des Leims, Inauguraldissertation, Leipzig 1903.

unter Ausschluß aller Versuche, welche nur irgendwie nennenswertere Substanzmengen erforderten.

Bisher hat Herr Prof. Siegfried sechs Peptone dargestellt, welche sich durchwegs als ausgesprochene Säuren erwiesen. Die Äquivalentgewichte derselben hatte er aus den Baryum- und Zinksalzen zu bestimmen versucht, und obgleich die auf diese Weise ermittelten Zahlen in guter Übereinstimmung mit den an wässerigen Peptonlösungen durch die Gefrierpunktmethode erhaltenen Molekulargewichten standen, so hat Herr Prof. Siegfried doch nicht ermangelt, darauf hinzuweisen, daß die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung mit großer Vorsicht beurteilt werden müßten und daß die richtigen Molekulargewichte voraussichtlich größer sein würden, als nach den Gefrierpunktmessungen zu schließen war. Da auf die Baryum- und Zinksalze ebenso wie auf die Molekulargewichte der Peptone an späterer Stelle noch zurückgekommen werden soll, so sei hier nur erwähnt, daß die Zusammensetzung der Peptone bei den verschiedensten Darstellungen und trotz häufiger Umfällungen eine recht befriedigende Konstanz aufgewiesen hat, was im Verein mit den Ergebnissen dieser Arbeit einen Zweifel an der chemischen Individualität der Peptone ausschließen dürfte.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der erwähnten sechs Peptone

	Formel	Formelgewicht
1. Trypsinfibrinpepton α oder Antipepton α	$C_{19}H_{17}N_3O_5$	259
2. Trypsinfibrinpepton β oder Antipepton β	$C_{11}H_{19}N_3O_5$	273
3. Pepsinfibrinpepton α	$C_{21}H_{34}N_6O_9$	515
4. Pepsinfibrinpepton β	$C_{21}H_{36}N_6O_{10}$	533
5. Pepsinglutinpepton	$C_{23}H_{39}N_7O_{10}$	573
6. Trypsinglutinpepton β	$C_{19}H_{29}N_6O_9$	486

Die zu beschreibenden Versuche haben sich auf die Peptone Nr. 1, 2, 3 und 5 erstreckt. Am eingehendsten konnte das Pepsinfibrinpepton α untersucht werden, da dieses am reichlichsten zur Verfügung stand.

Beschreibung. Die untersuchten Peptone sind weiße oder gelbliche Pulver von äußerst geringem spezifischen Gewicht. In Wasser sind sie leicht, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich; ausgenommen in geschmolzenem Phenol. Sie sind optisch aktiv und zwar sämtlich linksdrehend. Auf Lackmuspapier wirken sie intensiv rötend. Daß sie auch als Basen fungieren können, also amphoteren Charakter besitzen, soll noch bewiesen werden. Sie sind äußerst hygroskopisch. Um sie zu trocknen, wurden sie in 3—4 mm hoher Schicht in Wäggläsern über Phosphorpentoxyd auf 60°, im späteren Stadium der Arbeit auf 69° erhitzt. Der Trockenprozeß wurde so lange fortgesetzt, bis im Laufe mehrerer Tage nur eine Abnahme von ca. 1⁰/₁₀₀ zu beobachten war. Völlige Gewichtskonstanz konnte nie erreicht werden: In der Regel nahm das Trocknen 3—4 Wochen in Anspruch, häufig aber auch länger.

Elektrische Leitfähigkeit.¹⁾ Die Leitfähigkeitsbestimmungen an wässrigen Peptonlösungen ergaben folgende Werte der molekularen Leitfähigkeit (unter Annahme der auf Seite 3 angegebenen Molekulargewichte).

Pepsinfibrinpepton α

Technisches Präparat ²⁾		Präparat Borkel ²⁾		Differenz
μ_{16}	14.84	$\mu_{15.84}$	10.81	4.03
μ_{32}	15.55	$\mu_{31.68}$	11.30	4.25
μ_{64}	18.08	$\mu_{63.36}$	12.97	5.11
μ_{128}	19.86	$\mu_{126.7}$	14.57	5.29
μ_{256}	21.76	$\mu_{253.4}$	16.87	4.89
μ_{512}	(26.52)			
μ_{1024}	(31.36)			

¹⁾ Alle Angaben über elektrische Leitfähigkeit sind in reziproken Ohms ausgedrückt.

²⁾ Das «Präparat Borkel» ist von Herrn Dr. Borkel (in der chem. Abteilung des physiologischen Instituts in Leipzig) hergestellt und mir mit seiner freundlichen Erlaubnis zur Verfügung gestellt worden. Das technische Präparat stammt aus der chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul und ist nach Herrn Prof. Siegfrieds Vorschrift dargestellt.

Antipepton α		Antipepton β
μ_8	15,88	12,46
μ_{16}	18,01	14,14
μ_{32}	20,44	15,81
μ_{64}	23,70	17,66
μ_{128}	28,82	20,24
μ_{256}	36,99	(24,25)
μ_{512}	(49,23)	(30,58)
μ_{1024}	(66,51)	

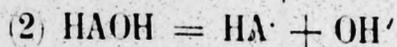
Die Leitfähigkeit des Wassers kommt bei den höheren Konzentrationen nicht in Betracht. Diejenigen Werte, bei welchen sie 1% der gemessenen Leitfähigkeit übersteigt, sind eingeklammert.

Wie ersichtlich, besitzt von den beiden Pepsinfibrinpeptonen das technische eine höhere Leitfähigkeit, und zwar unterscheiden sich die Werte für gleiche Verdünnungen um eine nahezu konstante Größe, was auf Verunreinigung des technischen Präparates durch eine Spur eines Neutralsalzes hindeutet. Die übrigen drei Präparate sind mir, ebenso wie das Präparat Borkel als völlig aschefrei bezeichnet worden. Ob die gefundene Leitfähigkeit tatsächlich nur den Peptonen zukommt, oder ob sie nicht doch zum Teil auf Rechnung geringer Verunreinigungen salzartiger Natur zu setzen ist, hat sich nicht mit Sicherheit entscheiden lassen.¹⁾ Eine Dissoziationskonstante läßt sich jedenfalls (unter der Annahme, daß bei höheren Konzentrationen nur ein Wasserstoffion abgespalten wird) für keines der untersuchten Peptone berechnen, auch dann nicht, wenn man, um den Einfluß der vermuteten Verunreinigungen zu eliminieren, versuchsweise verschiedene Abzüge von den gefundenen Leitfähigkeitswerten macht. Die neuerdings erschienenen Abhandlungen von Walker²⁾ über die Theorie der amphoteren Elektrolyte haben auch gezeigt, daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auf letztere nicht ohne weiteres anwendbar ist.

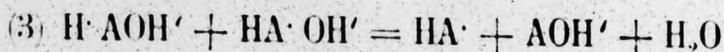
¹⁾ Aus später zu erwähnenden Versuchen geht indessen hervor, daß der Betrag salzartiger Verunreinigungen nur klein sein kann.

²⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. XLIX, S. 82 (1904) und Bd. LI, S. 706 (1905).

Nach Walker findet bei einem amphoterem Stoff von der Zusammensetzung HAOH, welcher der Dissoziation nach den beiden folgenden Richtungen fähig ist



zum Teil die Reaktion

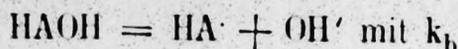


statt, und aus den Walkerschen Rechnungen ergibt sich, daß die Konzentration der durch letzteren Vorgang entstehenden Ionen unter Umständen tausendmal so groß sein kann, als die Konzentration der Ionen, welche der einfachen Säuredissoziation (Vorgang 1) ihre Entstehung verdanken. Die Leitfähigkeit der Peptonlösungen gibt uns daher kein Maß für die Säurestärke. Leider lassen sich die Walkerschen Formeln nicht auf den vorliegenden Fall anwenden, da sie nur für einwertige amphotere Elektrolyte gelten, wie es aber, wie noch gezeigt werden soll, mit mehrwertigen zu tun haben, bei welchen die Gleichgewichtsverhältnisse noch viel verwickelter und unzugänglicher liegen.

Aus den Walkerschen Formeln läßt sich ein nicht uninteressanter Schluß hinsichtlich des Verhaltens amphoterer Stoffe bei unendlicher Verdünnung ziehen. Bezeichnet man die Dissoziationskonstante des Vorganges



diejenige des Vorganges



so gilt nach Walker, wenn K das Ionenprodukt des Wassers und u die Konzentration des nichtdissoziierten amphoterem Stoffes bedeutet

$$(\text{HA} \cdot) = \frac{k_b}{K} u (\text{H} \cdot)$$

$$(\text{AOH}') = \frac{k_s}{K} u (\text{OH}')$$

$$(\text{H} \cdot) = \sqrt{\frac{K + k_s u}{1 + \frac{k_b}{K} u}}$$

Für die OH-Ionenkonzentration läßt sich der analoge Ausdruck

$$(\text{OH}') = \sqrt{\frac{K + k_b u}{1 + \frac{k_s}{K} u}}$$

berechnen.

Bei unendlich großer Verdünnung wird $u = 0$, und infolgedessen

$$(\text{HA}') = (\text{AOH}') = 0$$

und $(\text{H}') = (\text{OH}') = \sqrt{K}$

Die Ionen HA' und AOH' verschwinden also, während die H' - und OH' -Ionen vollständig abgespalten werden. Einwertige amphotere Stoffe würden daher bei großen Verdünnungen einem Endwert der molekularen Leitfähigkeit zustreben, welcher sich aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des H' - und OH' -Ions zusammensetzt und daher weit größer ist, als bei Säuren und Basen, oder gar bei Salzen.

Wasserstoffionkonzentration. Da, wie gesagt, die Leitfähigkeit kein Maß für die Wasserstoffionkonzentration lieferte und da sich die Methoden der Esterverseifung und der Rohrzuckerinversion als ungeeignet erwiesen hatten — die erstere wegen des Versagens der Indikatoren in Gegenwart der Peptone, die zweite wegen der zu geringen Geschwindigkeit —, so wurde versucht, die Wasserstoffionkonzentration wenigstens für das Pepsinfibrinpepton durch Messung der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffkette¹⁾ zu ermitteln. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei Löwenherz,²⁾ mit den geringfügigen Abänderungen, wie sie die Verwendung eines Flüssigkeits- an Stelle eines Luftthermostaten erheischte. Als Elektroden dienten paladinierte Goldbleche.³⁾ Das eine Elektrodengefäß wurde mit $1/16$ -molekularnormaler Peptonlösung, das andere mit $1/5$ -normaler Natronlauge beschickt. Als Zwischen-elektrolyt diente bei einem Teil der Versuche gesättigte NaCl -Lösung (zur Vermeidung von Diffusionspotentialen), bei dem anderen Teil $1/5$ -normale NaCl -Lösung. In letzterem

¹⁾ Le Blanc, Elektrochemie, 3. Aufl., S. 175.

²⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. XX, S. 283.

³⁾ Böttger, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. XXIV, S. 260 (1897).

Falle wurde das Diffusionspotential an der Stelle Pepton-NaCl vernachlässigt, dasjenige an der Grenzfläche NaCl-NaOH nach der Formel

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{v_K + v'_A}{v'_K + v_A}$$

berechnet,¹⁾ wo v_K und v'_A die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des NaCl, v'_K und v_A die gleichen Größen für Natronlauge bedeuten. Für 25° und bei Verwendung der Wanderungsgeschwindigkeiten, wie sie in Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen angegeben sind, berechnet sich hiernach eine Korrektur von + 0,0172 Volt.

Die Versuche ergaben:

1. 0,554 Volt	} Zwischenelektrolyt gesättigte NaCl-Lösung
2. 0,554 "	
3. 0,558 "	
4. 0,557 "	} Zwischenelektrolyt 1/5-Norm.-NaCl-Lösung
5. 0,553 "	
6. 0,562 "	

Mittel 0,557 Volt.

In den Versuchen 5 und 6 enthielt die Peptonlösung noch 1/100-Normal-NaCl-Lösung zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Unter der Annahme, daß 1/5-Normal-NaOH-Lösung zu 84% dissoziiert ist (diese Zahl ist aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnet), ergibt sich die Wasserstoffionkonzentration zu 0,00019 Mol. pro Liter. Eine 1/16-molekularnormale Pepsin-Fibrinpeptonlösung ist demnach ungefähr 0,0002-normal in bezug auf Wasserstoffion. Zum Vergleiche sei erwähnt, daß eine ebenso konzentrierte Essigsäurelösung eine Wasserstoffionkonzentration von 0,00105 Mol. pro Liter besitzt. Die elektrische Leitfähigkeit, welche der eben berechneten Säure-dissoziation des Peptons zukommt, ist natürlich bedeutend geringer, als sie bei den 1/16-molekularnormalen Lösungen (Präparat Borkel) gefunden wurden. Doch wäre dies, wie oben bereits erwähnt, kein Beweis für das Vorhandensein von

¹⁾ Le Blanc, Elektrochemie, 3. Aufl., S. 188.

²⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. III, S. 174 (1889).

Verunreinigungen. Im Gegenteil ist ein solches Verhalten nach den Walkerschen Auseinandersetzungen sogar zu erwarten.

Verhalten gegen kolloidale Goldlösung. Mit der relativ hohen Leitfähigkeit der Peptonlösungen steht ihr Verhalten gegen kolloidale Goldlösung in Übereinstimmung. Schulz und Zsigmondy¹⁾ hatten gefunden, daß gewisse Kolloide die Fällbarkeit von kolloidaler Goldlösung durch Elektrolyte verhinderten, und zwar bedurfte es zur Verhinderung der Fällung unter sonst gleichen Verhältnissen verschiedener Mengen der verschiedenen Kolloide. Die beiden Forscher haben auf dieses Verhalten eine Methode zur Unterscheidung verschiedener Eiweißarten gegründet. Bei dem Versuche, die Goldzahl auch für die Peptone zu bestimmen, stellte sich heraus, daß diese die Fällung der Goldlösung nicht nur nicht verhindern, sondern selbst hervorbringen.

Bindungsvermögen der Peptone für Basen und Säuren — Äquivalentgewichte. Zur Feststellung des Bindungsvermögens der Peptone für Basen und Säuren gelangte eine Methode zur Verwendung, deren sich Sjöqvist²⁾ zum ersten Male zu Äquivalentgewichtsbestimmungen bedient haben dürfte.³⁾ Die anderen hauptsächlich in Frage kommenden Methoden, Messung der elektromotorischen Kräfte⁴⁾ und der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker⁵⁾ sind im vorliegenden Falle weniger gut verwendbar. Die verwendete Methode kommt

¹⁾ Zeitschrift f. d. ges. Biochemie, Bd. III.

Zeitschrift f. anal. Chemie, Bd. XL, S. 697 (1901).

²⁾ Skand. Archiv für Physiologie, Bd. V, S. 277 (1895); Bd. VI, S. 255 (1896).

³⁾ Ähnliche Leitfähigkeitsversuche, wie die hier zu beschreibenden, sind schon viel früher als die Sjöqvistschen angestellt worden.

Vergl. z. B. Kohlrausch, Wied. Ann., Bd. XXVI, S. 225 (1885).

Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XII, S. 780 (1893).

Daniel Berthelot, Ann. chim. phys., Bd. XXIV, S. 5 (1891).

Whitney, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XX, S. 45 (1895).

Indessen scheint Sjöqvist das in dieser Arbeit benützte graphische Extrapolationsverfahren zum erstenmal angewendet zu haben.

⁴⁾ Bugarszky und Liebermann, Pflügers Archiv, Bd. LXXII, S. 51 (1898).

⁵⁾ Cohnheim, Zeitschr. f. Biologie, Bd. XXXIII, S. 489 (1896).

im wesentlichen auf ein Titrationsverfahren unter Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Indikator heraus und gründet sich auf die im Vergleich zu den anderen Ionen bedeutend höhere Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen. Das Prinzip sei an folgendem Beispiel erläutert.

Wir denken uns eine Lösung, welche durch Vermischen gleicher Volumina von $1/100$ -Normal-NaOH-Lösung und $2/100$ -Normal-HCl-Lösung entstanden ist, fortgesetzt mit $1/100$ -Normal-HCl-Lösung verdünnt, sodaß jedesmal das Volumen auf das Doppelte steigt. Dann werden die ersten vier Lösungen alle $1/100$ -normal in bezug auf NaCl sein, während der Gehalt an freier Natronlauge von $7/100$ Mol. pro Liter in Lösung 1 auf 0 in Lösung 4 fällt. Infolgedessen wird eine stetige und rasche Abnahme des elektrischen Leitvermögens stattfinden. Wird die Verdünnung weiter getrieben, so besteht die durch sie bewirkte Veränderung von jetzt ab darin, daß an Stelle des langsam wandernden Natriumions das schnell wandernde H-Ion tritt. Daher wird die Leitfähigkeit von Lösung 4 an wieder eine starke Zunahme zeigen. Die neutrale Lösung 4, in welcher Natronlauge und Salzsäure in äquivalenten Mengen vorhanden sind, zeichnet sich demnach durch die niedrigste Leitfähigkeit aus. Stellt man die Verhältnisse graphisch dar, indem man den Na-Gehalt als Abszissen, die Leitfähigkeit als Ordinaten aufträgt, so muß sich, da anfänglich die Leitfähigkeit proportional dem Na-Gehalt abnimmt, vom Neutralisationspunkt an hingegen proportional dem Na-Gehalt zunimmt, eine Kurve mit 2 geradlinigen Ästen ergeben, deren Schnittpunkt dem neutralen Gemisch entspricht (Fig. 1). Die Abszisse dieses Schnittpunktes würde das Äquivalentgewicht von Natronlauge zu berechnen gestatten.

Der eben betrachtete Fall betraf die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base. Ist hingegen der eine der beiden Elektrolyte schwach dissoziiert, wie dies ja auch bei den untersuchten Peptongemischen zutrifft, so ist der Verlauf der Neutralisationskurve in zwei Hinsichten von dem beschriebenen verschieden. Betrachten wir etwa den Verlauf für Salzsäure-Anilingemische. Während bei den HCl-NaOH-Gemischen der Überschub der NaOH die Leitfähigkeit stark

erhöhte, und daher der Kurvenast, welcher die alkalischen Gemische repräsentierte, stark geneigt war, wird ein Überschuß von Anilin über die von der Salzsäure gebundene Menge praktisch keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit haben. Infolgedessen wird der Kurvenast, welcher die Gemische mit Anilinüberschuß darstellt, nahezu horizontal verlaufen. Die zweite Abweichung betrifft den Kurventeil in der Gegend des neutralen Gebietes und wird durch die Hydrolyse bewirkt. Da letztere die Leitfähigkeit eines Salzes erhöht, so wird die Kurve des hydrolysierten Salzes immer oberhalb derjenigen des nicht-hydrolysierten liegen müssen. Es ist klar, daß die Hydrolyse um so größer sein wird, je mehr sich das Verhältnis von Säure und Base demjenigen ihrer Äquivalentgewichte nähern wird, d. h. je näher wir dem Neutralisationspunkte kommen. Hingegen wird der Einfluß der Hydrolyse ein um so geringerer sein, je größer der Überschuß von Säure oder Base ist, je weiter wir also auf den Kurvenästen vom Neutralisationspunkt weg gelangen, und bei genügend großem Überschuß des einen Bestandteiles wird man die Hydrolyse als praktisch völlig zurückgedrängt betrachten dürfen. Fig. 2 stellt eine Kurve dar, berechnet für die Neutralisation einer schwachen Säure (Dissoziationskonstante $= 1 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$) mit $\frac{1}{100}$ -Normal-NaOH, unter der Annahme, daß die Natronlauge und das gebildete Natriumsalz vollständig dissoziiert sind, während die Leitfähigkeit der freien Säure zu vernachlässigen ist. Aus der Figur ist ersichtlich, daß zwar die äußeren Teile (wo die Hydrolyse genügend weit zurückgedrängt ist) der beiden Kurvenäste wie in Fig. 1 geradlinig verlaufen, daß aber an Stelle des scharfen Knickpunktes, auf welchen es uns hauptsächlich ankommt, ein allmählicher Übergang der beiden Kurvenäste ineinander getreten ist. Um nun die Lage des Knickpunktes für den Fall, daß er nicht durch Hydrolyse verwischt worden wäre, festzustellen, brauchen wir nur nach dem Vorgange Sjöqvists die geradlinigen Teile der beiden Kurvenäste bis zu ihrem Durchschnittspunkte nach innen zu verlängern. Es ergibt sich auf diese Weise die Kurve des nicht hydrolysierten Salzes, deren Knickpunkt die gewünschten Daten liefert. Die Methode gibt — Vor-

aussetzung ist natürlich ein sehr genaues Koordinatenpapier — selbst bei sehr schwachen Säuren und Basen, speziell bei Verwendung nicht zu verdünnter Lösungen, recht befriedigende Werte. Zum Beweise sei hier eine Messung an Kreatin und Salzsäure angeführt. Das Kreatin ist eine so schwache Base, daß es gegen Lackmuspapier vollständig neutral reagiert.

Vor der Angabe der Zahlen sei kurz die Ausführung des Versuches beschrieben. In ein 11-ccm-Kölbchen wurden 2 ccm einer Salzsäure von solcher Konzentration gebracht, daß nach dem Auffüllen des Kölbchens bis zur Marke eine $1/64$ -normale Salzsäure resultiert haben würde. Vor dem Einpipettieren der Salzsäure war eine bestimmte Menge Kreatin (das Mehrfache von der der Salzsäure äquivalenten Menge) in das Kölbchen gebracht worden. Nach dem Auffüllen des Kölbchens gelangte man daher zu einer Lösung, welche ein Gemisch von $1/64$ -Normal-HCl mit einem großen Überschuß von Kreatin darstellte. Diese Lösung wurde nach Feststellung ihrer Leitfähigkeit im Leitfähigkeitsgefäße in der üblichen Weise¹⁾ mit $1/64$ -Normal-Salzsäure verdünnt und die Leitfähigkeit jedesmal gemessen. Alle Lösungen hatten demnach die gleiche Konzentration an Salzsäure, während die Konzentration des Kreatins mit jeder Verdünnung abnahm und zuletzt auf sehr niedrige Werte sank. Sämtliche noch anzugebenden Leitfähigkeitsversuche sind in dieser Weise, also unter Konstanthaltung der HCl- (resp. NaOH-) Konzentration ausgeführt worden, oder richtiger gesagt, unter Konstanthaltung der Gesamtchlorkonzentration im einen, der Gesamtnatriumkonzentration im anderen Falle.

Die Messungen an Kreatin ergaben die in der ersten Tabelle auf Seite 227 angeführten Werte.

Die erste Kolonne gibt die Konzentration des Kreatins in Gramm pro Liter an, die zweite in Bruchteilen der Konzentration der ersten (konzentriertesten) Lösung. Aus der Abszisse des Schnittpunktes der beiden Kurvenasymptoten berechnet sich ein Äquivalentgewicht von 172, welches das theoretische trotz der großen Hydrolyse nur um 8% über-

¹⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, S. 413.

steigt. Die Tatsache, daß bei sehr großer Hydrolyse die nach dieser Methode ermittelten Äquivalentgewichte etwas zu groß ausfallen müssen, soll später noch eingehender besprochen werden.

Kreatin mit $1/64$ -Norm.-HCl (Fig. 3).

g Kreatin im l	B.	Spez. Leitfähigkeit	Äquivalentgewicht gef.	Formelgewicht
9.991	1	0.1710×10^{-2}		
4.9955	$1/2$	0.2019		
2.4978	$1/4$	0.2896		
1.2489	$1/8$	0.4260		
0.6245	$1/16$	0.5238	172	159,2
0.3123	$1/32$	0.5783		
0.1562	$1/64$	0.6062		
0	0	0.6335		

Die Anwendbarkeit der Methode auch auf zweibasische Säuren möge durch folgende Messungen an Tellursäure dargestellt werden.

$H_2TeO_4 (+ 2H_2O)$ mit $1/20$ -Norm.-NaOH (Fig. 4).

g H_2TeO_6 im l	B.	Spez. Leitfähigkeit	Äquivalentgewicht gef.	$1/2$ -Formelgewicht
46.01	1	0.3098×10^{-2}		
30.67	$2/3$	0.3180		
23.01	$1/2$	0.3229		
15.34	$1/3$	0.3281		
11.50	$1/4$	0.3326		
7.668	$1/6$	0.3744		
5.752	$1/8$	0.4557	119	115
2.876	$1/16$	0.7515		
1.438	$1/32$	0.9340		
0.719	$1/64$	1.030		
0.3595	$1/128$	1.076		
0.1798	$1/256$	1.097		
0	0	1.128		

Wiederholung des Versuchs ergab ein Äquivalentgewicht von **120**, ein ähnlicher Versuch mit $1/64$ -Normal-NaOH ein solches von **117**. Um das aus einem Vergleich der beiden Figuren (4 und 5) deutlich ersichtliche Fortschreiten der Hydrolyse mit der Verdünnung der angewandten Lösungen zu zeigen, möge auch letzterer Versuch hier angeführt werden.

• Tellursäure mit $1.049/64$ -Norm.-NaOH (Fig. 5).

g H_6TeO_6 im l	B.	Spez. Leitfähigkeit	Gef. Äquivalentgewicht	$1/2$ -Formelgewicht
15.05	1	0.1161×10^{-2}		
10.03	$2/3$	0.1173		
7.525	$1/2$	0.1180		
5.017	$1/3$	0.1187		
3.7625	$1/4$	0.1199		
2.5084	$1/6$	0.1502		
1.8813	$1/8$	0.1834	117	115
0.9407	$1/16$	0.2679		
0.4704	$1/32$	0.3222		
0.2352	$1/64$	0.3489		
0.1176	$1/128$	0.3640		
0.0588	$1/256$	0.3709		
0	0	0.3829		

Die gefundenen Äquivalentgewichte stimmen also auch bei der Tellursäure in recht befriedigender Weise mit dem theoretischen (in diesem Falle dem halben Formelgewicht) überein. Wie aus den Figuren ersichtlich, gehen die Tellursäurekurven (von links nach rechts durchlaufen) ungefähr bei dem Punkte $1H_2TeO_4 : 1NaOH$ in den horizontalen Ast über. Aus diesem Umstände schlossen Miolati und Mascetti,¹⁾ welche Autoren ähnliche Versuche mit Tellursäure, aber in unzweckmäßig verdünnten Lösungen anstellten, daß in Lösung die Tellursäure nur ein Molekül Natronlauge zu binden vermöge, weshalb sie dem Natriumtellurat die Formel $Na_3Te_2O_7$ zuzu-

¹⁾ Gazz. chim. Ital., Bd. XXXI [1] (1901).

schreiben geneigt sind. Im Gegensatz zu dieser Ansicht ergibt, wie oben gezeigt, die graphische Extrapolation, daß die Tellursäure in Lösung sehr wohl auch das neutrale Salz Na_2TeO_4 bildet.

Bevor wir zu den Versuchen an Peptonlösungen übergehen, sollen hier noch einige Messungen an den bekannten Stoffen Glykokoll und Asparagin angegeben werden. Diese Versuche waren unternommen worden, einerseits um die Methode an Stoffen zu erproben, welche den Peptonen vermöge ihres amphoterer Charakters ähnlich sind, hauptsächlich aber, um den Einfluß der Konzentration der verwendeten Lösungen auf das Ergebnis der Methode kennen zu lernen. Untersucht wurden Gemische von Glykokoll resp. Asparagin mit Natronlauge und mit Salzsäure, und zwar gelangten letztere beiden in den Konzentrationen $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$ und $\frac{1}{64}$ Molekül pro Liter zur Verwendung. Um die Zahlen und Figuren nicht zu sehr zu häufen, seien hier nur die Versuche mit $\frac{1}{20}$ - und $\frac{1}{64}$ -normalen Lösungen angeführt.

Glykokoll (Formelgewicht = 75,08)

mit $\frac{1}{20}$ -Norm.-NaOH (Fig. 6).

g Glykokoll pro Liter	B.	Spez. Leitfähigkeit	Gefund. Äquivalentgewicht
15.03	1	0.3639×10^{-2}	
12.52	$\frac{5}{6}$	0.3649	
10.74	$\frac{5}{7}$	0.3653	
9.396	$\frac{5}{8}$	0.3663	
8.352	$\frac{5}{9}$	0.3669	
7.515	$\frac{1}{2}$	0.3677	
3.7575	$\frac{1}{4}$	0.3880	
1.8788	$\frac{1}{8}$	0.7349	73,3
0.9394	$\frac{1}{16}$	0.9292	
0.4697	$\frac{1}{32}$	1.024	
0.2349	$\frac{1}{64}$	1.073	
0.1175	$\frac{1}{128}$	1.095	
0.0588	$\frac{1}{256}$	1.109	
0	0	1.127	

Wiederholung des Versuches ergab ein Äquivalentgew. von **72,0**

mit $\frac{1}{20}$ -Norm.-HCl (Fig. 7).

g Glykokoll pro Liter	B.	Spez. Leitfähigkeit	Gefund. Äquivalentgewicht
15.11	1	0.5325×10^{-2}	
10.073	$\frac{2}{3}$	0.5649	
7.555	$\frac{1}{2}$	0.6058	
5.037	$\frac{1}{3}$	0.7197	
3.778	$\frac{1}{4}$	0.8684	
2.518	$\frac{1}{6}$	1.142	
1.889	$\frac{1}{8}$	1.325	
0.9444	$\frac{1}{16}$	1.638	79.45
0.4772	$\frac{1}{32}$	1.805	
0.2361	$\frac{1}{64}$	1.891	
0.1181	$\frac{1}{128}$	1.935	
0.0590	$\frac{1}{256}$	1.955	
0	0	1.971	

Wiederholung des Versuches ergab ein Äquivalentgew. von **82,7**

mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-NaOH (Fig. 8).				mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-HCl (Fig. 9).			
g Glykokoll pro Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Gefund. Äqui- valent- gewicht	g Glykokoll pro Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Gefund. Äqui- valent- gewicht
9,386	1	$0,1225 \times 10^{-2}$	70,44	9,384	1	$0,1816 \times 10^{-2}$	100,2
6,257	$\frac{2}{3}$	0,1228		7,820	$\frac{5}{6}$	0,1859	
4,693	$\frac{1}{2}$	0,1231		6,704	$\frac{5}{7}$	0,1901	
3,129	$\frac{1}{3}$	0,1233		5,865	$\frac{5}{8}$	0,1944	
2,347	$\frac{1}{4}$	0,1240		5,214	$\frac{5}{9}$	0,1990	
1,178	$\frac{1}{8}$	0,1340		4,692	$\frac{1}{2}$	0,2035	
0,5867	$\frac{1}{16}$	0,2358		2,346	$\frac{1}{4}$	0,2544	
0,2934	$\frac{1}{32}$	0,2976		1,173	$\frac{1}{8}$	0,3562	
0,1467	$\frac{1}{64}$	0,3286		0,5865	$\frac{1}{16}$	0,4708	
0,0734	$\frac{1}{128}$	0,3437		0,2933	$\frac{1}{32}$	0,5480	
0,0367	$\frac{1}{256}$	0,3519		0,1467	$\frac{1}{64}$	0,5908	
0,0184	$\frac{1}{512}$	0,3561		0,0734	$\frac{1}{128}$	0,6136	
0	0	0,3632		0,0367	$\frac{1}{256}$	0,6246	
				0	0	0,6361	
Wiederholung ergab . . . 69,9				Wiederholung ergab . . . 98,5			

Asparagin (Formelgewicht = 151,2)

mit $\frac{1}{20}$ -Norm.-NaOH (Fig. 10).				mit $\frac{1}{20}$ -Norm.-HCl (Fig. 11).			
g Asparagin im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht	g Asparagin im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
29,58	1	$0,3232 \times 10^{-2}$	142	29,52	1	$0,5136 \times 10^{-2}$	166
24,65	$\frac{5}{6}$	0,3254		19,68	$\frac{2}{3}$	0,5661	
21,13	$\frac{5}{7}$	0,3271		14,76	$\frac{1}{2}$	0,6289	
18,49	$\frac{5}{8}$	0,3284		9,84	$\frac{1}{3}$	0,7768	
16,44	$\frac{5}{9}$	0,3295		7,38	$\frac{1}{4}$	0,9354	
14,79	$\frac{1}{2}$	0,3302		4,92	$\frac{1}{6}$	1,194	
7,395	$\frac{1}{4}$	0,3416		3,69	$\frac{1}{8}$	1,367	
3,6975	$\frac{1}{8}$	0,7143		1,845	$\frac{1}{16}$	1,652	
1,8488	$\frac{1}{16}$	0,9145		0,9225	$\frac{1}{32}$	1,810	
0,9244	$\frac{1}{32}$	1,017		0,4613	$\frac{1}{64}$	1,892	
0,4622	$\frac{1}{64}$	1,068		0,2307	$\frac{1}{128}$	1,933	
0,2311	$\frac{1}{128}$	1,094		0,1154	$\frac{1}{256}$	1,950	
0,1156	$\frac{1}{256}$	1,105		0	0	1,971	
0	0	1,124					
Wiederholung ergab . . . 143				Wiederholung ergab . . . 162			

mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-NaOH (Fig. 12).				mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-HCl (Fig. 13).			
g Asparagin im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Aqui- valent- gewicht	g Asparagin im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Aqui- valent- gewicht
20.78	1	0.1092×10^{-2}	142	18.51	1	0.1801×10^{-2}	224
13.85	$\frac{2}{3}$	0.1104		15.43	$\frac{5}{8}$	0.1869	
10.39	$\frac{1}{2}$	0.1110		13.22	$\frac{3}{7}$	0.1937	
6.927	$\frac{1}{3}$	0.1116		11.57	$\frac{3}{8}$	0.2004	
5.195	$\frac{1}{4}$	0.1119		10.28	$\frac{5}{9}$	0.2070	
2.598	$\frac{1}{8}$	0.1134		9.255	$\frac{1}{2}$	0.2142	
1.299	$\frac{1}{16}$	0.2167		4.628	$\frac{1}{4}$	0.2819	
0.6494	$\frac{1}{32}$	0.2872		2.314	$\frac{1}{8}$	0.3884	
0.3247	$\frac{1}{64}$	0.3232		1.157	$\frac{1}{16}$	0.4907	
0.1624	$\frac{1}{128}$	0.3419		0.5785	$\frac{1}{32}$	0.5587	
0.0812	$\frac{1}{256}$	0.3517		0.2893	$\frac{1}{64}$	0.5967	
0.0406	$\frac{1}{512}$	0.3550		0.1447	$\frac{1}{128}$	0.6163	
0	0	0.3632		0.0724	$\frac{1}{256}$	0.6259	
			0.0362	$\frac{1}{512}$	0.6308		
			0	0	0.6361		
Wiederholung ergab . . . 145				Wiederholung ergab . . . 220			

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der gefundenen Äquivalentgewichte für die verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt.

	Glykokoll (Formelgewicht = 75.08)		Asparagin (Formelgewicht = 151.2)	
	NaOH	HCl	NaOH	HCl
$\frac{1}{20}$ -Norm.	72.7	81.1	143	164
$\frac{1}{40}$ -Norm.	72.6	85.6	141	195
$\frac{1}{64}$ -Norm.	70.2	99.4	144	222

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Äquivalentgewichte gegen Natronlauge den theoretischen sehr nahe kommen, und daß sie von der Konzentration der Natronlauge (in dem untersuchten Konzentrationsintervall) unabhängig sind. Die entsprechenden Neutralisationskurven (Fig. 6, 8, 10, 12) zeigen einen von der Hydrolyse sehr wenig beeinflussten Verlauf, schließen sich also den Asymptoten der Kurven sehr gut an. Die Äqui-

valentgewichte gegen HCl dagegen sind sämtlich zu groß und zeigen einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Verdünnung der Salzsäure, während die Kurven (Fig. 7, 9, 11, 13) eine recht beträchtliche Hydrolyse erkennen lassen. Es ist auch leicht einzusehen, daß bei großer Hydrolyse die Äquivalentgewichte zu groß ausfallen müssen. Die Methode ist auf die Annahme gegründet, daß die geradlinigen Teile der Kurvenäste Lösungen entsprechen, in welchen durch den Überschuß des einen Bestandteils, d. h. der Säure oder der Base, die Hydrolyse vollständig zurückgedrängt ist. Wenn der eine Bestandteil sehr schwach dissoziiert ist, trifft diese Voraussetzung nicht vollständig zu, und es ist dann hauptsächlich der Einfluß der Hydrolyse auf die linke Asymptote der Kurve, welcher den Fehler bedingt. Der Schnittpunkt der Asymptote mit der Ordinatenaxe kann, da er die Leitfähigkeit der reinen NaOH (oder HCl) darstellt, nicht beeinflußt werden. Die anderen Punkte aber werden aus ihrer «Sollage» eine Verschiebung nach oben erfahren und zwar um so mehr, je tiefer sie gelegen sind. Infolgedessen erleidet die ganze Asymptote eine Drehung entgegengesetzt der Richtung des Uhrzeigersinnes, ihr Schnittpunkt mit der zweiten Asymptote wandert nach rechts und das Äquivalentgewicht wird zu groß. Zwar wird auch die rechte Asymptote in Mitleidenschaft gezogen, da sie indessen nahezu horizontal verläuft, so hat sie auf die Abszisse des Schnittpunktes und mithin auf das Äquivalentgewicht nur geringen Einfluß. Der eben geschilderte Übelstand muß sich, da die Hydrolyse um so größer ist, je verdünnter die Lösungen sind, in zunehmendem Maße mit steigender Verdünnung der verwendeten Lösungen geltend machen, und man wird deshalb ein Wachsen der Äquivalentgewichte mit der Verdünnung beobachten müssen. In Wirklichkeit ist die Hydrolyse der einzige Umstand, welcher wesentliche Fehler der beschriebenen Methode verursachen kann. Ist sie gering, was sich in den Neutralisationskurven durch ein gutes Anpassen an die Asymptoten manifestiert, so wird das gefundene Äquivalentgewicht mit dem theoretischen gut übereinstimmen und von der Konzentration der Lösungen unabhängig sein; ist sie hingegen beträchtlich und schmiegt sich die Kurve den Asymptoten

schlecht an, so wird das Äquivalentgewicht zu groß ausfallen und mit der Konzentration der verwendeten NaOH- oder HCl-Lösung variieren. Hieraus folgt der Grundsatz, speziell bei sehr schwachen Elektrolyten, möglichst konzentrierte Lösungen zu verwenden und die Messungen auf ein größeres Konzentrationsgebiet zu erstrecken. Aus der Variation der Äquivalentgewichte, wenn eine solche vorhanden ist, läßt sich durch graphische Extrapolation mit ziemlicher Genauigkeit der richtige Wert berechnen. Fig. 14 stellt einen Versuch dar, aus den in den Versuchen mit Glykokoll und Salzsäure erhaltenen Zahlen den richtigen Wert zu ermitteln. Die gefundenen Äquivalentgewichte des Glykokolls sind als Ordinaten, die entsprechenden Verdünnungen der HCl als Abszissen aufgetragen. Die auf diese Weise sich ergebende Kurve ist bis zu ihrem Durchschnittspunkt mit der Ordinatenaxe, welche der Verdünnung 0, resp. der Konzentration ∞ entspricht, verlängert, und die Ordinate dieses Schnittpunktes ist als dem richtigen Äquivalentgewicht zukommend betrachtet worden. Bei der Anwendung dieses Extrapolationsverfahrens wurde von der Erwägung ausgegangen, daß die Verlängerung der Kurve in Fig. 14 die Änderung des Äquivalentgewichtes darstellen würde, falls die Salzsäure in immer größerer und zuletzt unendlich großer Konzentration, bei welcher die Hydrolyse als vollständig zurückgedrängt betrachtet werden könnte, zur Anwendung gekommen wäre. Im Falle des Glykokolls führte dieses Verfahren zu dem Äquivalentgewicht 77,5 (theoretisch = 75,08). Weniger gut war das Resultat für Asparagin, wo sich 130 statt 151 ergab.

Die am Glykokoll und am Asparagin gewonnenen Erfahrungen werden später dazu dienen, die Verhältnisse bei den Peptonen leichter beurteilen zu lassen. Vor Wiedergabe der Neutralisationsversuche an Peptonlösungen seien indessen noch einige allgemeine Bemerkungen über das graphische Extrapolationsverfahren vorausgeschickt. Dasselbe ist in der Form, wie es bisher in dieser Arbeit verwendet worden ist, streng genommen nur für einwertige Verbindungen (d. h. nur für einbasische Säuren und einsäurige Basen) gültig. Für mehrwertige Verbindungen führt es zu zu großen Äquivalent-

gewichten. Dies ist aus Fig. 14a leicht ersichtlich. Die aus geradlinigen Teilen bestehende Kurve A B C D würde die Neutralisationskurve einer schwachen zweibasischen, hochmolekularen Säure H_2A bei Wegfall der Hydrolyse darstellen. Von A bis B würde Bildung des Salzes Na_2A stattfinden, von B bis C dagegen die Bildung des sauren Salzes $NaHA$. Bei einer hochmolekularen Säure wird der Kurventeil BC nahezu horizontal verlaufen, da die Anionen A'' und HA' keine erheblich verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten haben werden. Von C an bis D findet wieder ein mäßiges Ansteigen der Leitfähigkeit statt, entsprechend der Zunahme der nicht zur Salzbildung verbrauchten Säure. Die experimentell bestimmte Kurve wird infolge der Hydrolyse etwa den Verlauf A E D haben. Für die Berechnung des Äquivalentgewichtes maßgebend ist die Abszisse des Punktes B, und es ist klar, daß der Schnittpunkt der Asymptoten (F) eine zu große Abszisse haben muß. Dagegen erhält man einen viel richtigeren Wert, wenn man durch den tiefsten Punkt der beobachteten Kurve (also durch P) eine Horizontale legt, ihren Schnittpunkt G mit der Asymptote AF ausfindig macht und dessen Abszisse zur Äquivalentgewichtsberechnung verwendet. Der Fehler, welcher durch die frühere Extrapolationsmethode bedingt wird, ist um so größer, je steiler die Linie C D verläuft, bei den Peptonen, bis auf die Antipeptone, im allgemeinen ziemlich gering. Es sei noch bemerkt, daß bei vollständiger Zurückdrängung der Hydrolyse in der Nähe von A, die eine Extrapolationsmethode (Punkt F) zu große, die andere hingegen (Punkt G) zu kleine Werte liefern muß. Man müßte demnach zwei Grenzwerte erhalten, zwischen welchen der richtige liegen sollte. In Wirklichkeit wird jedoch der Hauptfehler gewöhnlich in der Ablenkung der Linie AF liegen, sodaß beide Methoden zu große Werte liefern. Im folgenden werden in der Regel die nach beiden Methoden gefundenen Werte gegeben werden. Die dem Punkt F entsprechenden Zahlen werden durch Klammern bezeichnet werden.

Für drei- und mehrwertige Verbindungen gelten selbstverständlich ganz ähnliche Betrachtungen. Das zweckmäßigste Extrapolationsverfahren ist das gleiche wie bei den zweiwertigen.

Die Anwendung der Leitfähigkeitsversuche auf die Peptone bestätigte zunächst, daß die letzteren außer Natronlauge auch Salzsäure zu binden vermögen. Es war zu erwarten, daß, wenn die Peptone einheitliche Stoffe waren, und falls die Hydrolyse die Resultate nicht stark beeinflußt hatte, die gefundenen Äquivalentgewichte gegen Natronlauge und gegen Salzsäure, für jedes Pepton in einem einfachen ganzzahligen Verhältnisse stehen würden. Wie die folgenden Messungen zeigen, hat sich diese Erwartung an sämtlichen vier gemessenen Peptonen in recht befriedigender Weise bestätigt.

Pepsinfibrinpepton α (Präparat Borkel)

mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-NaOH (Fig. 15).				mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-HCl (Fig. 16).			
g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht	g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
33.39	1	0.1385×10^{-2}		32.25	1	0.1610×10^{-2}	
22.26	$\frac{2}{3}$	0.1246		21.50	$\frac{2}{3}$	0.1510	
16.70	$\frac{1}{2}$	0.1182		16.13	$\frac{1}{2}$	0.1479	
8.348	$\frac{1}{4}$	0.1105		8.063	$\frac{1}{4}$	0.1683	
4.174	$\frac{1}{8}$	0.1319	242	4.032	$\frac{1}{8}$	0.3125	367
2.087	$\frac{1}{16}$	0.2236	(254)	2.016	$\frac{1}{16}$	0.4631	(376)
1.044	$\frac{1}{32}$	0.2929		1.008	$\frac{1}{32}$	0.5469	
0.5218	$\frac{1}{64}$	0.3243		0.5040	$\frac{1}{64}$	0.5906	
0.2609	$\frac{1}{128}$	0.3395		0.2525	$\frac{1}{128}$	0.6115	
0	0	0.3632		0	0	0.6328	
Wiederholung ergab als Äquivalentgewicht			255 (262)				

Verhältnis der beiden Äquivalentgewichte 2:3.

Pepsinglutinpepton α

mit $\frac{1}{64}$ -Norm. NaOH (Fig. 17).				mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-HCl (Fig. 18)			
g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht	g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
31.33	1	0.1329×10^{-2}	317 (328)	31.35	1	0.1581×10^{-2}	465 (476)
20.89	$\frac{2}{3}$	0.1204		20.90	$\frac{2}{3}$	0.1489	
15.67	$\frac{1}{2}$	0.1150		15.68	$\frac{1}{2}$	0.1496	
7.833	$\frac{1}{4}$	0.1091		7.838	$\frac{1}{4}$	0.2031	
3.917	$\frac{1}{8}$	0.1743		3.919	$\frac{1}{8}$	0.3788	
1.958	$\frac{1}{16}$	0.2636		1.9590	$\frac{1}{16}$	0.5022	
0.9792	$\frac{1}{32}$	0.3108		0.9797	$\frac{1}{32}$	0.5665	
0.4896	$\frac{1}{64}$	0.3357		0.4899	$\frac{1}{64}$	0.5998	
0.2448	$\frac{1}{128}$	0.3479		0.2450	$\frac{1}{128}$	0.6161	
0	0	0.3632		0	0	0.6328	

Verhältnis der Äquivalentgewichte 2 : 3.

Trypsinfibrinpepton α (Antipepton α)

mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-NaOH (Fig. 19).				mit $\frac{1}{64}$ -Norm.-HCl (Fig. 20).			
g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht	g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
24.85	1	0.2178×10^{-2}	157 (164)	28.00	1	0.2663×10^{-2}	290
16.57	$\frac{2}{3}$	0.1784		18.67	$\frac{2}{3}$	0.2313	
12.43	$\frac{1}{2}$	0.1577		14.00	$\frac{1}{2}$	0.2176	
6.213	$\frac{1}{4}$	0.1265		7.000	$\frac{1}{4}$	0.2374	
3.106	$\frac{1}{8}$	0.1206		3.500	$\frac{1}{8}$	0.3529	
1.553	$\frac{1}{16}$	0.2114		1.750	$\frac{1}{16}$	0.4740	
0.7766	$\frac{1}{32}$	0.2847		0.8750	$\frac{1}{32}$	0.5493	
0.3883	$\frac{1}{64}$	0.3224		0.4375	$\frac{1}{64}$	0.5894	
0.1942	$\frac{1}{128}$	0.3402		0.2188	$\frac{1}{128}$	0.6108	
0.0971	$\frac{1}{256}$	0.3496		0	0	0.6328	
0	0	0.3632					

Verhältnis der Äquivalentgewichte 1 : 2.

Trypsinfibrinpepton β (Antipepton β)mit $1/64$ -Norm.-NaOH (Fig. 21).mit $1/64$ -Norm.-HCl (Fig. 22).

g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht	g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
24.50	1	0.2140×10^{-2}		36.90	1	0.2638×10^{-2}	
16.33	$2/3$	0.1791		24.60	$2/3$	0.2250	
12.25	$1/2$	0.1621		18.45	$1/2$	0.2065	
8.166	$1/3$	0.1458		12.30	$1/3$	0.1952	
6.125	$1/4$	0.1382		9.225	$1/4$	0.2038	
3.063	$1/8$	0.1753	197	4.613	$1/8$	0.3266	397
1.531	$1/16$	0.2738	(210)	2.306	$1/16$	0.4680	
0.7657	$1/32$	0.3260		1.153	$1/32$	0.5497	
0.3829	$1/64$	0.3523		0.5766	$1/64$	0.5931	
0.1915	$1/128$	0.3664		0.2883	$1/128$	0.6150	
0.0958	$1/256$	0.3733		0	0	0.6382	
0	0	0.3829					

Verhältnis der Äquivalentgewichte 1:2.

Für das Pepsinfibrinpepton α wurden dieselben Versuche noch mehrfach mit technischen Präparaten durchgeführt. Es ergaben sich für die Äquivalentgewichte die Werte:

Mit $1/64$ -Norm.-NaOH

240 (249)

235 (250)

Mit $1/64$ -Norm.-HCl

351 (356)

346 (355)

350 (357)

Bei allen vier untersuchten Peptonen zeigt sich in ganz auffällender Weise ein einfaches ganzzahliges Verhältnis der Äquivalentgewichte, bei den ersten beiden 2:3, bei den zwei letzten 1:2. Diese Tatsache läßt sich am einfachsten durch die Annahme deuten, daß das Pepsinfibrinpepton und das Pepsinglutinpepton dreibasische Säuren und zweisäurige Basen sind, während die beiden Antipeptone als zweibasische Säuren und einsäurige Basen zu betrachten wären.

Die Ergebnisse der Versuche mit Glykokoll und Asparagin hätten es wünschenswert erscheinen lassen, die Leitfähigkeitsmessungen an Peptonlösungen bei mehreren namentlich größeren

Konzentrationen zu wiederholen. Leider war dies infolge Substanzmangels nur beim Pepsinfibrinpepton möglich. Die Abhängigkeit der Äquivalentgewichte von der Konzentration ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

$\frac{1}{20}$ -Norm.-HCl	$\frac{1}{32}$ -Norm.-HCl	$\frac{1}{64}$ -Norm.-HCl	$\frac{1}{128}$ -Norm.-HCl
344	350	349	364
	$\frac{1}{512}$ -Norm.-HCl	$\frac{1}{1024}$ -Norm.-HCl	
	410	450	
$\frac{1}{20}$ -Norm.-NaOH	$\frac{1}{32}$ -Norm.-NaOH	$\frac{1}{64}$ -Norm.-NaOH	$\frac{1}{128}$ -Norm.-NaOH
234	230	238	[233]

Mit Natronlauge konnte nur bis zur Verdünnung $\frac{1}{128}$ Mol. pro Liter gegangen werden, weil die Fehler infolge der Kohlensäureabsorption in noch verdünnteren Lösungen zu groß sind. Schon der Wert für $\frac{1}{128}$ -Normalnatronlauge ist etwas unsicher und deshalb in der Tabelle eingeklammert.

Für die $\frac{1}{20}$ -Normallösungen, bei welchen die Verhältnisse am günstigsten liegen, seien hier noch die Zahlen und Kurven angegeben.

Pepsinfibrinpepton α (technisch)

mit $\frac{1}{20}$ -Norm.-NaOH (Fig. 23).

g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
77.66	1	0.3298×10^{-2}	
64.71	$\frac{5}{6}$	0.3229	
55.47	$\frac{5}{7}$	0.3180	
48.54	$\frac{5}{8}$	0.3140	
43.15	$\frac{5}{9}$	0.3117	
38.83	$\frac{1}{2}$	0.3097	
19.42	$\frac{1}{4}$	0.3079	234
9.708	$\frac{1}{8}$	0.4665	(236)
4.854	$\frac{1}{16}$	0.7799	
2.427	$\frac{1}{32}$	0.9478	
1.214	$\frac{1}{64}$	1.032	
0.6068	$\frac{1}{128}$	1.075	
0.3034	$\frac{1}{256}$	1.097	
0.1517	$\frac{1}{512}$	1.108	
0	0	1.124	
Wiederholung ergab . . .			234 (236)

mit $\frac{1}{20}$ -Norm.-HCl (Fig. 24).

g Pepton im Liter	B.	Spez. Leit- fähigkeit	Äqui- valent- gewicht
77.97	1	0.4039×10^{-2}	
64.97	$\frac{5}{6}$	0.4019	
55.69	$\frac{5}{7}$	0.4003	
48.73	$\frac{5}{8}$	0.4000	
43.32	$\frac{5}{9}$	0.4008	
38.98	$\frac{1}{2}$	0.4022	
25.99	$\frac{1}{3}$	0.4240	347
19.49	$\frac{1}{4}$	0.4974	(347)
9.746	$\frac{1}{8}$	1.105	
4.873	$\frac{1}{16}$	1.531	
2.437	$\frac{1}{32}$	1.750	
1.218	$\frac{1}{64}$	1.861	
0.6092	$\frac{1}{128}$	1.917	
0.3046	$\frac{1}{256}$	1.946	
0	0	1.971	
Wiederholung ergab . . .			340 (340)

Die Zusammenstellung auf Seite 238 läßt erkennen, daß die Äquivalentgewichte bei den großen Verdünnungen der Salzsäure stark veränderlich sind, daß aber in dem Intervall von $1/64$ - bis $1/20$ -normalen Lösungen die Veränderlichkeit bereits sehr gering geworden ist. Auch die Äquivalentgewichte gegen Natronlauge zeigen in demselben Intervall so gut wie keine Veränderlichkeit. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die gefundenen Äquivalentgewichte von der Hydrolyse nicht mehr stark in Mitleidenschaft gezogen und mithin von den richtigen Werten nicht mehr weit entfernt sein können. Damit in Übereinstimmung steht, daß die Kurven, namentlich für $1/20$ -normale Lösungen, sich den Asymptoten bereits sehr gut anschließen und zwar bedeutend besser, als die Kurven für Glykokoll oder Asparagin mit Salzsäure von gleicher Konzentration. (Vergl. Fig. 7, 11, 23 und 24). Es ist daher eine sehr bedeutende Fälschung der Äquivalentgewichte durch Hydrolyse um so unwahrscheinlicher, als die Versuche mit Glykokoll und Asparagin im Mittel Werte lieferten, welche im Vergleich zu den richtigen nur um 8 resp. 9% zu groß sind. Summiert man die verschiedenen Anzeichen zusammen, so ergibt sich der Schluß, daß bei dem Pepsinfibrinpepton die geringe Veränderlichkeit der Äquivalentgewichte mit der Verdünnung (im Bereiche der größeren Konzentrationen), die nur geringe Hydrolyse andeutende Gestalt der Neutralisationskurven und schließlich das deutlich ausgesprochene Verhältnis 2:3 der Äquivalentgewichte gegen eine bedeutende Abweichung der in den konzentriertesten Lösungen gefundenen Äquivalentgewichte von den richtigen Werten sprechen. Auf die hieraus sich ergebenden Konsequenzen bezüglich des Molekulargewichtes und der Formel des Pepsinfibrinpeptons soll später (Seite 244) eingegangen werden.

Um der auf Seite 237 ausgesprochenen Ansicht über die Basizität der Peptone noch einige Stütze zu verleihen, wurde versucht, die Basizität nach der Ostwaldschen Regel,¹⁾ durch

¹⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, S. 423. — Le Blanc, Elektrochemie, 3. Aufl., S. 104.

Bestimmung der Differenz der äquivalenten Leitfähigkeiten der Natriumsalze bei den Verdünnungen 1024 und 32 zu ermitteln. Die $\frac{1}{32}$ -normalen Lösungen wurden synthetisch aus Pepton und Natronlauge hergestellt, und zwar enthielten die Lösungen (zur Einschränkung der Hydrolyse) einen Überschuß von mehreren Prozenten Pepton über diejenigen Mengen, welche nach den oben erwähnten Leitfähigkeitsversuchen der Natronlauge äquivalent gewesen wären. Die Lösungen reagierten trotzdem deutlich alkalisch, auch zeigen die hohen Leitfähigkeitswerte, daß die Hydrolyse nicht vollständig zurückgedrängt war. Die erhaltenen Differenzen würden allerdings ausnahmslos zugunsten der ausgesprochenen Annahmen bezüglich der Basizität sprechen.

	Pepsinfibrinpepton (Präparat Borkel)		Glutinpepton	Antipepton α	Antipepton β
λ_{1024}	101.9	106.6	105.5	90.76	104.7
λ_{32}	72.3	77.5	75.8	72.98	82.2
Differenz	29.6	29.1	29.7	17.78	22.5

Mithin würden auch diese Versuche zu dem Ergebnis führen, daß das Pepsinfibrinpepton und das Pepsinglutinpepton als Säuren dreibasisch, die beiden Antipeptone zweibasisch sind.

Mit Pepsinfibrinpepton wurde noch ein derartiger Versuch ausgeführt, doch enthielt die Lösung doppelt so viel Pepton als im vorhergehenden Versuche. Dem hiernach zu erwartenden Dinatriumsalze (an Stelle des Trinatriumsalzes) mußte eine Differenz von ca. 20 Einheiten entsprechen. In guter Übereinstimmung mit dieser Erwartung ergab sich

$$\lambda_{1024} = 84.29$$

$$\lambda_{32} = 66.33$$

$$\text{Differenz} = 17.96$$

Der Winkelblech-Bredigsche Kunstgriff der Zurückdrängung der Hydrolyse durch einen Überschuß der schwachen Säure¹⁾ war in dem vorliegenden Falle nicht anwendbar, schon aus dem einen Grunde, weil ein erheblicher Überschuß an Pepton zur Bildung saurer Salze geführt hätte. Aber auch ganz abgesehen davon würde dieses Mittel hier versagt haben. Ein Blick auf die Neutralisationskurven mit Natronlauge zeigt, daß

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. XXXVI. S. 546

bei Glykokoll und Asparagin die rechte Asymptote ganz wenig nach unten geneigt ist. Ein Überschuß der genannten Stoffe bringt also nur eine Zurückdrängung der Hydrolyse und keine Erhöhung der Leitfähigkeit hervor. Anders verhalten sich die Peptone. Hier zeigen die rechten Asymptoten der Neutralisationskurven, speziell bei den verdünnteren Lösungen einen sehr merklichen Anstieg, also eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch einen Peptonüberschuß. Man wäre daher durch Anwendung des Bredigschen Verfahrens zu viel zu großen Werten gelangt.

In Zusammenhang mit dem Gesagten steht, daß die Lösungen mit größerem Peptonüberschuß sauer reagierten, während selbst die Lösungen mit den größten verwendeten Überschüssen an Glykokoll oder Asparagin immer noch stark bläuend auf Lackmuspapier wirkten. Man wird hieraus schließen dürfen, daß die Peptone stärkere Säuren sind als Glykokoll und Asparagin. Daß die Neutralisationskurven der Peptone trotzdem eine größere Hydrolyse zeigen, dürfte in der Mehrwertigkeit derselben seinen Grund haben, da die Salze mehrbasischer Säuren (resp. mehrsauriger Basen) bekanntlich mehr hydrolysiert sind, als solche einwertiger.

Im allgemeinen ist zu den Leitfähigkeitsmessungen zu bemerken, daß sich die beobachteten Leitfähigkeitswerte ausnahmslos momentan einstellten, ebenso wie bei den Versuchen mit Eieralbumin von Sjöqvist¹⁾ und von Ladislaus v. Rohrer.²⁾ Diese Tatsache, namentlich aber der Umstand, daß sämtliche Peptonsalze große Hydrolyse zeigen, wie sie den Salzen schwacher Säuren oder Basen zukommt, ist als Beweis dafür anzusehen, daß die Peptone nicht zu der Klasse der Pseudosäuren und Pseudobasen³⁾ gehören. Ein gleiches gilt vom Kreatin. Auch hier waren die Leitfähigkeitswerte der salzsauren Lösungen von der Zeit unabhängig und die Salzsäure konnte (wie es die sehr große Hydrolyse, auf welche die Neutralisationskurve hin-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Archiv für d. ges. Physiologie, Bd. XC, S. 368 (1902).

³⁾ A. Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XXXII, 1, S. 575 (1899); Bd. XXXII, 3, S. 3066 (1899).

deutete, vermuten ließ mit Barytwasser und Phenolphthalein zurücktitriert werden. Amphoterer Charakter zeigte das Kreatin nicht.

Es blieb noch wünschenswert, nachzuweisen, daß die Peptone durch Natronlauge und durch Salzsäure unter den Verhältnissen, wie sie bei den Leitfähigkeitsmessungen vorlagen, keinerlei tiefgreifende Veränderung erleiden. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen von Peptonlösung, Salzsäure und Natronlauge gemischt. (Salzsäure und Natronlauge waren einander äquivalent.) Das erste Mal wurde zur Peptonlösung zunächst die Natronlauge und erst nach zirka einer Stunde die Salzsäure hinzugefügt; das zweite Mal geschah der Zusatz in umgekehrter Reihenfolge, und das dritte Mal wurden Salzsäure und Natronlauge gemischt, bevor sie zur Peptonlösung hinzugesetzt wurden. In allen drei Fällen ergab sich die gleiche Leitfähigkeit. Wäre außer dem (umkehrbaren) Neutralisationsprozeß noch eine chemische Umwandlung der Peptone vor sich gegangen, so hätte sich dies wahrscheinlich durch eine Änderung des Leitvermögens verraten.

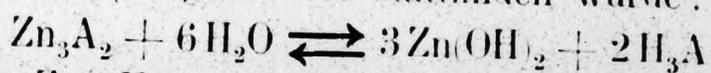
Molekulargewichte und Formeln. Vor der Erörterung der Folgerungen, welche hinsichtlich der Molekulargewichte und der Formeln der Peptone aus den Leitfähigkeitsversuchen zu ziehen sind, seien noch einige Bemerkungen über die auf Seite 217 angegebenen Formeln und ihre Grundlagen vorausgeschickt.

Für die Wahl dieser Formeln waren maßgebend gewesen:

1. Die Resultate der Elementaranalyse der Peptone.
2. Die Zusammensetzung der Baryum- und Zinksalze.

Den unter 1. angeführten Resultaten wurde mit Recht von jeher keine entscheidende Bedeutung für die Wahl der Formel beigemessen, weil bei so hochmolekularen Stoffen die Genauigkeit der Elementaranalyse nicht mehr ausreicht, um die Aufstellung einer bestimmten Formel zu gestatten. Im wesentlichen stützten sich also die Formeln auf die Zusammensetzung der Baryum- und Zinksalze. Sehr zugunsten dieser Salze sprach, daß der Zinkgehalt des einen dem Baryumgehalt des anderen äquivalent war und weiter, daß bei den verschiedenen Darstellungen Salze von gleicher Zusammensetzung gewonnen wurden. Trotz dieser

unzweifelhaft Vertrauen erweckenden Umstände legen die hier mitgeteilten Versuche einen sehr wesentlichen Einwand gegen die beiden Salze nahe. Die Neutralisationskurven der Peptone mit NaOH zeigen durchwegs eine bedeutende Hydrolyse der Natriumsalze an. Die Baryumsalze müssen daher ebenfalls sehr stark hydrolysiert sein und in noch viel höherem Maße wird dies bei den Zinksalzen zutreffen, weil Zinkhydroxyd als äußerst schwache Base mit der ebenfalls sehr schwachen Peptonsäure nur unvollkommene Salzbildung eingehen wird. Das Pepton als dreibasische Säure betrachtend (für die folgenden Betrachtungen ist übrigens die Basizität prinzipiell gleichgültig), wollen wir es mit H_3A bezeichnen. Aus den eben angestellten Erwägungen würde folgen, daß, falls wir das normale Zinksalz (Zn_3A_2) (sofern dessen Darstellung überhaupt möglich wäre) in Wasser zu lösen versuchten, folgender Vorgang bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes stattfinden würde:



und da das $Zn(OH)_2$ eine geringe Löslichkeit besitzt, würde dasselbe fest ausgeschieden werden. Die Lösung würde demnach weniger Zink enthalten, als dem Pepton in Wirklichkeit äquivalent ist.

Bei der Darstellung der Zinksalze wurde nun so verfahren, daß ZnO mit Peptonlösung aufgeköcht wurde, und daß die resultierende Lösung nach dem Filtrieren entweder eingedampft oder nach dem Einengen mit Alkohol gefällt wurde. Es wurde also bei der Darstellung von den Stoffen ausgegangen, welche in obiger Gleichung auf der rechten Seite stehen, und es ist klar, daß wir auf diese Weise bestenfalls zu einer Lösung gelangen können, die der vorhin durch Auflösen von normalem Zinksalz erhaltenen gleich ist, also ebenfalls einen zu niedrigen Zinkgehalt aufweist, und zwar müßte es direkt ein Zufall sein, wenn Zink- und Peptongehalt der Lösung in einem stöchiometrischen Verhältnis zu einander stünden. Der gleiche Einwand wie die Lösung trifft auch ihr Eindampfungsprodukt, und auch das mit Alkohol gefällte Zinksalz unterliegt ähnlichen Bedenken, da das in absolutem Alkohol unlösliche Pepton mit dem Salz mitgefällt werden dürfte.

Ähnliche Einwände lassen sich gegen das Baryumsalz erheben. Dargestellt wurde dasselbe durch Zusatz von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Ausfällen des überschüssigen Baryumhydroxyds durch Einleiten von Kohlensäure. Auch hier dürfte man zu einem Gleichgewichtszustand gelangen, der etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden mag:



und auch hier braucht der endgültige Baryumgehalt der Lösung in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu ihrem Peptongehalt zu stehen.

Daß die Salze bei den verschiedenen Darstellungen gut übereinstimmende Werte lieferten, wird eine Erklärung wohl darin finden, daß bei der Spärlichkeit des Materials für die Darstellungsversuche hauptsächlich der Gesichtspunkt der guten Ausbeute maßgebend gewesen sein dürfte, wodurch die Konzentrationsbedingungen in ziemlich gleichmäßiger Weise geregelt wurden.

Wenn nun in den folgenden Erörterungen ein Widerspruch zwischen der wahrscheinlichsten Deutung der Neutralisationsversuche und den auf Seite 3 angegebenen Formeln zutage tritt, so wird man nach den obigen Ausführungen diese Deutung hierdurch noch nicht als widerlegt erachten dürfen.

Nimmt man die für das Pepsinfibrinpepton aufgestellte Behauptung, daß es eine dreibasische Säure und eine zweisäurige Base sei (Seite 237), als zutreffend an, so folgt, daß das Molekulargewicht das Dreifache des Äquivalentgewichtes gegen Natronlauge und das Doppelte desjenigen gegen Salzsäure sein muß. Unter der Voraussetzung, daß die in den $\frac{1}{20}$ -normalen Lösungen ermittelten Äquivalentgewichte (Seite 238) richtig sind, gelangt man zu den Werten 702 resp. 688. Aus der von Borkel und von Mühle dem Pepsinfibrinpepton zugeschriebenen Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_9$ (Seite 217) würde ein Formelgewicht von 515 (oder einem ganzzahligen Vielfachen davon) folgen. Wenn auch zuzugeben ist, daß die nach der Leitfähigkeitsmethode selbst in den $\frac{1}{20}$ -normalen Lösungen gefundenen Äquivalentgewichte noch etwas zu groß sein können, so kann dieser Fehler doch nicht über 30% betragen, wie dies der Fall sein müßte, wenn das

Molekulargewicht 515 wäre. Dieser letztere Wert erscheint demnach als ausgeschlossen.

Noch eine Möglichkeit bliebe übrig, die Mühle-Borkelsche Formel mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsversuche in Einklang zu bringen. Schreibt man nämlich dem Pepsinfibrinpepton die doppelte Formel $(C_{21}H_{34}N_6O_9)_2$ zu und betrachtet es als fünfbasische Säure und dreisäurige Base, so gelangt man zu dem Molekulargewicht 1030 und zu den beiden Äquivalentgewichten 206 und 343. Experimentell gefunden wurden 234 und 344. Die Abweichung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Äquivalentgewicht gegen Natronlauge (234 und 206) ist recht beträchtlich, würde aber eventuell noch durch die Versuchsfehler zu rechtfertigen sein. Indessen wird diese Interpretation dadurch sehr unwahrscheinlich gemacht, daß die Basizitätsbestimmungen nach der Ostwaldschen Regel (Seite 240) ebenso wie das Verhältnis der beiden Äquivalentgewichte auf eine dreibasische Säure hindeuten. Wegen der Hydrolyse der Salze hätte man nach dieser Regel eher zu hohe als zu niedrige Werte für die Basizität erwarten sollen. Alles in allem führen die verschiedenen Leitfähigkeitsversuche zu dem Schluß, daß dem Pepsinfibrinpepton am wahrscheinlichsten eine zu einem Molekulargewicht von 650—700 führende Formel zukommen dürfte.

Durch Gefrierpunktsbestimmungen läßt sich die Frage nicht entscheiden. Molekulargewichtsbestimmungen in wässrigen Lösungen, von Herrn Prof. Siegfried und seinen Schülern ausgeführt, schienen allerdings fast ausnahmslos, d. h. bei sämtlichen Peptonen in guter Übereinstimmung mit den aufgestellten Formeln zu stehen. Die folgende Zusammenstellung enthält die gefundenen Werte:

Antipepton α	im Mittel	292	(Formelgewicht 259)
" β		286	273
Pepsinfibrinpepton α		551	515
Pepsinglutinpepton		558	573

Eigene Messungen am Pepsinfibrinpepton ergaben ganz ähnliche Zahlen. Nun müssen aber die Resultate der Gefrierpunktsbestimmung in diesem Falle mit großer Reserve betrachtet werden, denn, wie bereits Herr Prof. Siegfried und seine

Schüler hervorgehoben haben, üben bei der Größe der Molekulargewichte schon verhältnismäßig geringfügige Verunreinigungen einen beträchtlichen Einfluß aus.

Nachdem die Ergebnisse der Neutralisationsversuche mit ziemlicher Sicherheit auf die Gegenwart solcher, das Molekulargewicht erniedrigender Verunreinigungen hingedeutet hatten, lag zunächst der Verdacht nahe, daß von der Darstellung der Peptone her Salze in ihnen zurückgeblieben sein müßten. Es wurde deshalb versucht, aus der Leitfähigkeit der zur Molekulargewichtsbestimmung verwendeten Lösung den Betrag der vermuteten salzartigen Verunreinigungen zu schätzen.

Es wurden 1,8000 g Pepton in 20 ccm Wasser gelöst. Die Gefrierpunktserniedrigung betrug $0,289^{\circ}$. Daraus würde sich ohne Korrektur ein Molekulargewicht von 576 berechnen. Die spez. Leitfähigkeit der Lösung betrug $0,1667 \times 10^{-2}$. Schriebe man diese Leitfähigkeit ausschließlich Salzen zu, so ließe sich allerdings eine Ionenkonzentration berechnen, welche ausreichen würde, um das nach den Neutralisationsversuchen erwartete Molekulargewicht auf 576 zu erniedrigen. Aber ganz abgesehen davon, daß von demjenigen Salz, welches der Darstellungsmethode nach am allerehesten zu vermuten gewesen wäre, nämlich von Ammoniumsulfat, durch Neblers Reagens und durch Baryumchlorid nicht die geringste Spur nachgewiesen werden konnte, ließe sich ein derartig hoher Salzgehalt auf keinen Fall mit dem fast horizontalen Verlauf der rechten Kurvenäste in den Fig. 23 und 24 vereinbaren. Aus letzterem Umstande wäre im Gegenteil zu folgern, daß die Peptone oder wenigstens das hier untersuchte Präparat so gut wie salzfrei sind. Die beobachtete Leitfähigkeit wird demnach nur auf das Konto einer Ionisation der Peptone nach dem Schema 3 auf Seite 220 zu setzen sein. Ein Blick auf diese Gleichung zeigt, daß eine derartige Ionisation wohl elektrische Leitfähigkeit, nicht aber eine Änderung der Gefrierpunktsdepression hervorrufen wird.

War also die Gegenwart von Salzen ausgeschlossen, so mußte für die Molekulargewichtsfälschung ein Nichtelektrolyt von geringem Molekulargewicht verantwortlich gemacht werden. Das Vorhandensein eines solchen wird nun allerdings durch

die Darstellungsweise der Peptone äußerst wahrscheinlich gemacht. Dieselben werden nämlich durch Alkohol gefällt, und wenn man in Betracht zieht, daß sie ein überaus feinkörniges und leichtes Pulver darstellen, also eine sehr große Oberfläche besitzen, so ist es nur wahrscheinlich, daß sie den Alkohol hartnäckig adsorbieren. Tatsächlich ist es auch Herrn Prof. Siegfried gelungen, selbst in gut getrockneten Präparaten solchen nachzuweisen, und auch die früher erwähnte Tatsache, daß es beim Trocknen der Peptone nie gelingen wollte, ein völlig konstantes Gewicht zu erzielen, steht hiermit in Übereinstimmung.

Betrüge der richtige Wert des Molekulargewichtes des Pepsinfibrinpeptons 690, wie es den Neutralisationsversuchen ungefähr entsprechen würde, so müßte man dem Präparat, das zu obiger Gefrierpunktsbestimmung verwendet wurde, den nicht gerade unmöglichen Alkoholgehalt von 1,4% zuschreiben. Die doppelte Mühle-Borkelsche Formel, also ein Molekulargewicht von 1030, würde einen Alkoholgehalt dieses Präparates von 3,7% erfordern.

Was die übrigen drei Peptone anbetrifft, so kann hier nur mit der größten Reserve geurteilt werden, weil infolge Substanzmangels die Leitfähigkeitsversuche nur bei einer einzigen und überdies ungünstig großen Verdünnung ausgeführt werden konnten. Gefrierpunktsbestimmungen mußten ganz unterbleiben. Nur im Falle des Antipeptons α war es möglich, außer den bereits angeführten Versuchen mit $\frac{1}{64}$ -Normallösungen, einen solchen mit $\frac{1}{20}$ -Normalnatronlauge auszuführen. Die früher ausgesprochene Ansicht, daß dieses Pepton eine zweibasische Säure und eine einsäurige Base ist, führt unter Voraussetzung der Richtigkeit der ihm zugeschriebenen Formel $C_{10}H_{17}N_3O_5$ zu dem Wert 259 für das Äquivalentgewicht gegen HCl und 130 für dasjenige gegen NaOH.

Gefunden wurde:

	$\frac{1}{64}$ -Norm.	$\frac{1}{20}$ -Norm.	Berechnet
NaOH	157 (164)	153 (156)	130
HCl	290	—	259

Die Abweichung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist in diesem Falle nicht so groß, daß die Leitfähigkeitswerte als mit der Formel unvereinbar betrachtet werden müßten.

Hervorgehoben sei, daß die dem Antipepton α zugeschriebene Wertigkeit als Säure und als Base durch frühere Versuche von Herrn Prof. Siegfried bestätigt werden. Bei seinen Arbeiten über Fleischsäure,¹⁾ die sich später als mit dem Antipepton α identisch erwies, hatte er ein Silbersalz und ein Hydrochlorid derselben dargestellt, von denen das erste 2 Äquivalente Silber, das letztere ein Mol. Salzsäure auf ein Formelgewicht enthielt. Das Silbersalz zeigte eine Addition von 2 Molekülen Wasser. Insofern das Silbersalz schwer löslich ist, ist es nicht den gleichen Bedenken unterlegen, wie die früher erwähnten Baryum- und Zinksalze. Weniger verläßlich allerdings erscheint das Hydrochlorid.

Weit größer, als beim Antipepton α sind die Abweichungen zwischen den von der Formel und den von den Leitfähigkeitswerten hergeleiteten Molekulargewichten beim Antipepton β und am größten sind sie beim Pepsinglutinpepton. Bei diesem würde nach den Leitfähigkeitswerten ein Molekulargewicht von ca. 900 zu erwarten sein, während die Formel ein solches von 573 (oder ein Vielfaches davon) verlangt.

Es wäre wünschenswert gewesen, für die zuletzt genannten drei Peptone die Untersuchung in dem gleichen Umfange durchzuführen, wie für das Pepsinfibrinpepton, doch mußte, da die Substanz dazu nicht ausreichte, darauf verzichtet werden. Das gleiche gilt von Diffusionsversuchen, welche außer ihrem physiologischen Interesse noch deshalb von Interesse gewesen wären, weil sich aus ihnen Schlüsse über die Größe der Molekulargewichte hätten ziehen lassen.²⁾ Bei dem Mangel einer guten quantitativen Bestimmungsmethode für die Peptone hätten diese Versuche mit so großen Mengen ausgeführt werden müssen, daß sie selbst für das Pepsinfibrinpepton undurchführbar waren.

Es wäre weiterhin wünschenswert gewesen, etwas Be-

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXVII. 3., S. 2762 (1894).

²⁾ M. Thovert, Comptes rendus, Bd. CXXXV, S. 579 (1902).

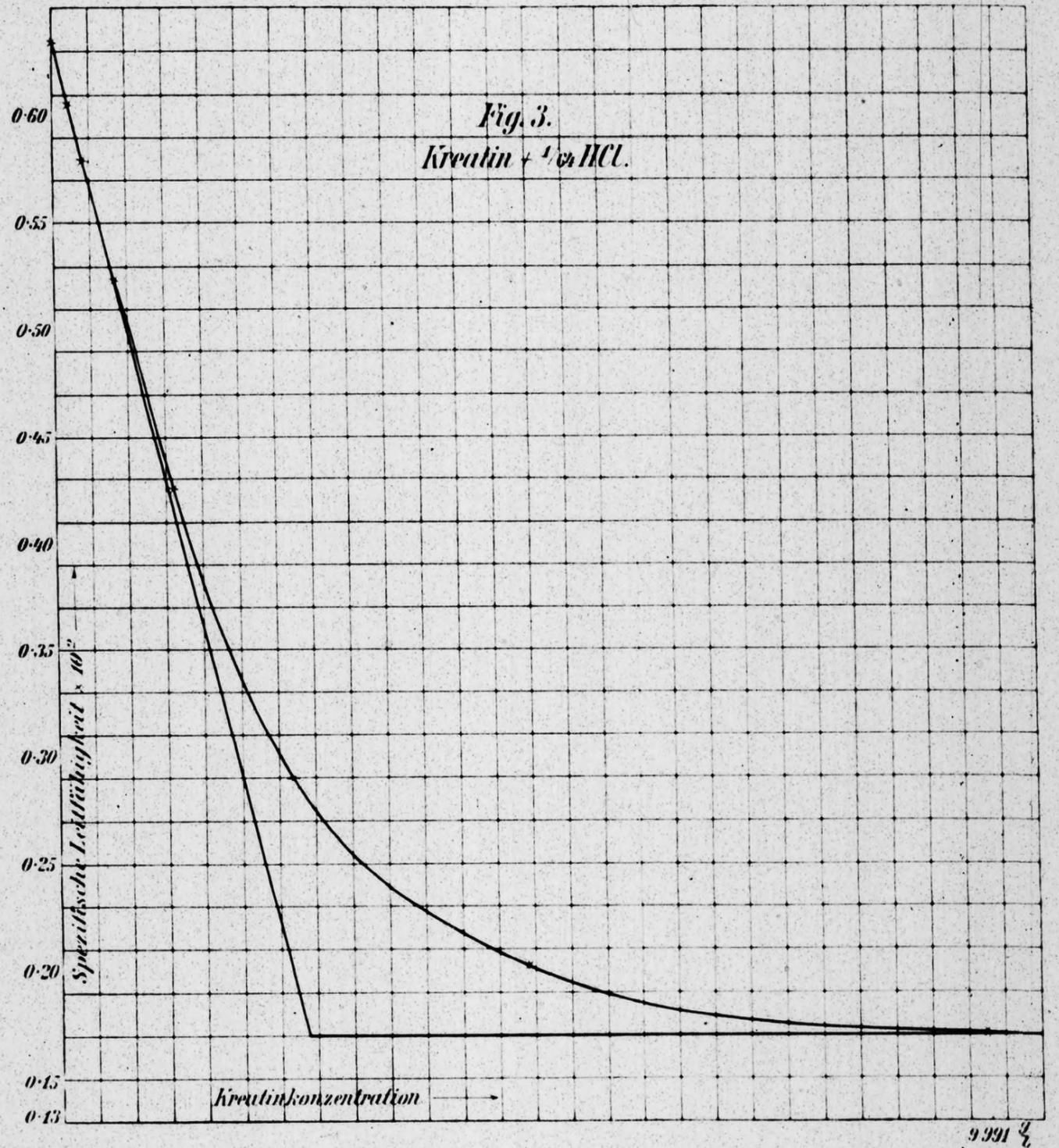
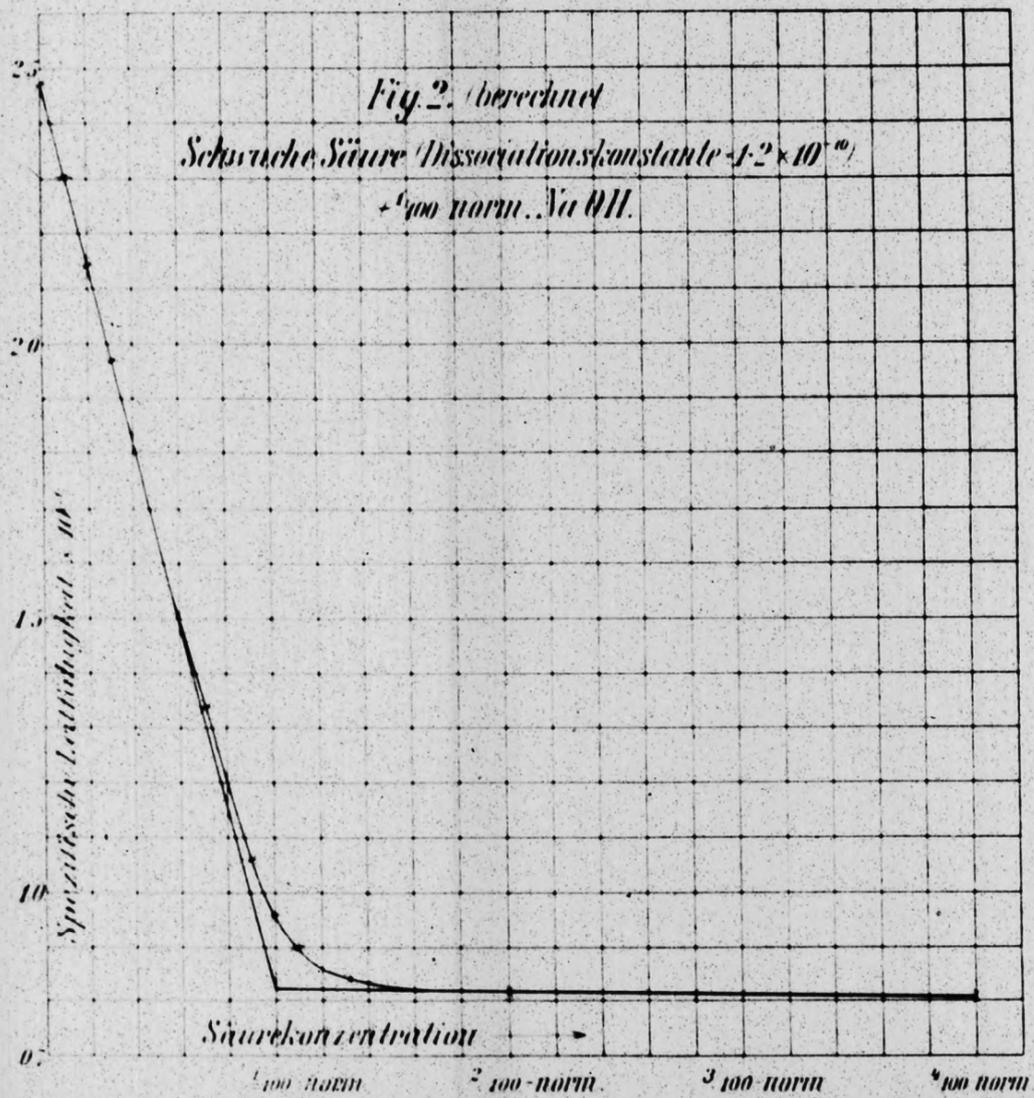
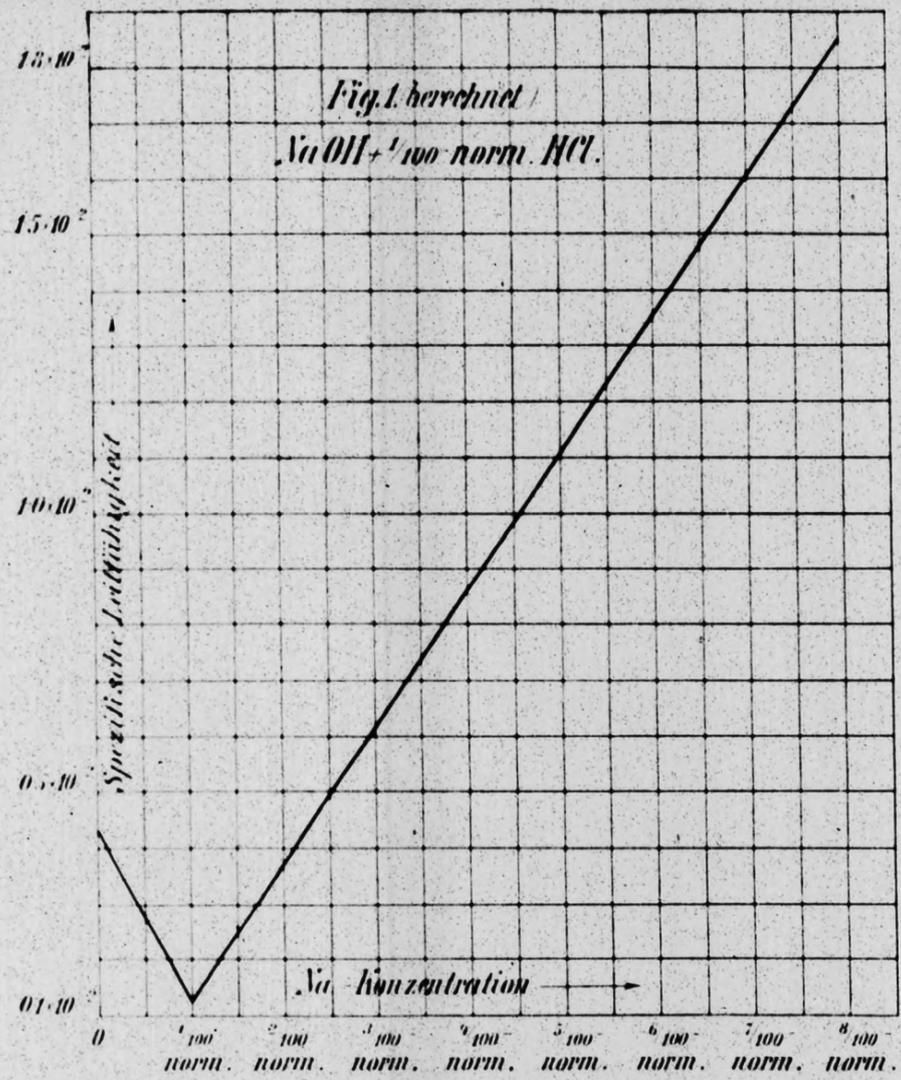


Fig. 4.
Tellursäure + 120 NaOH.

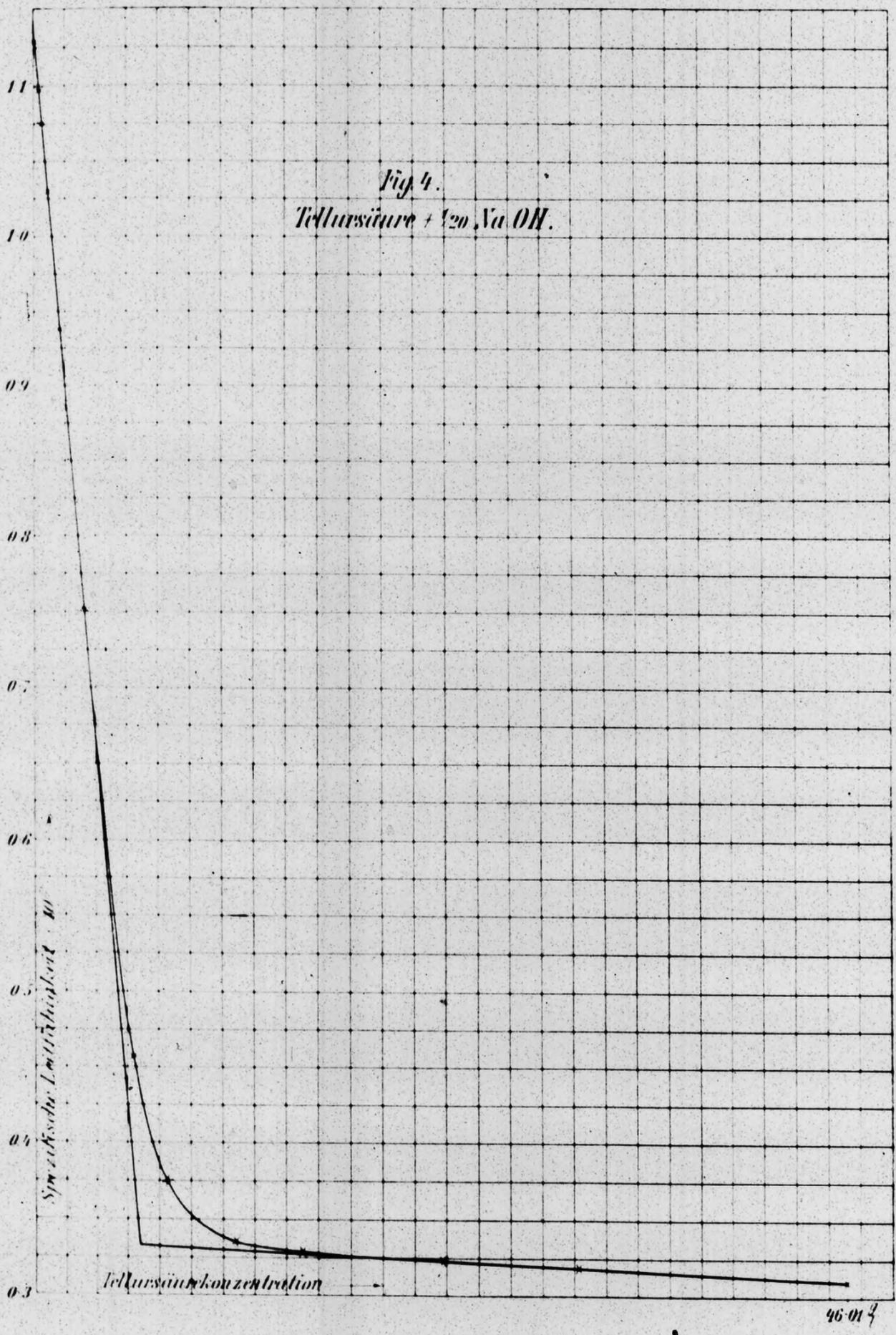
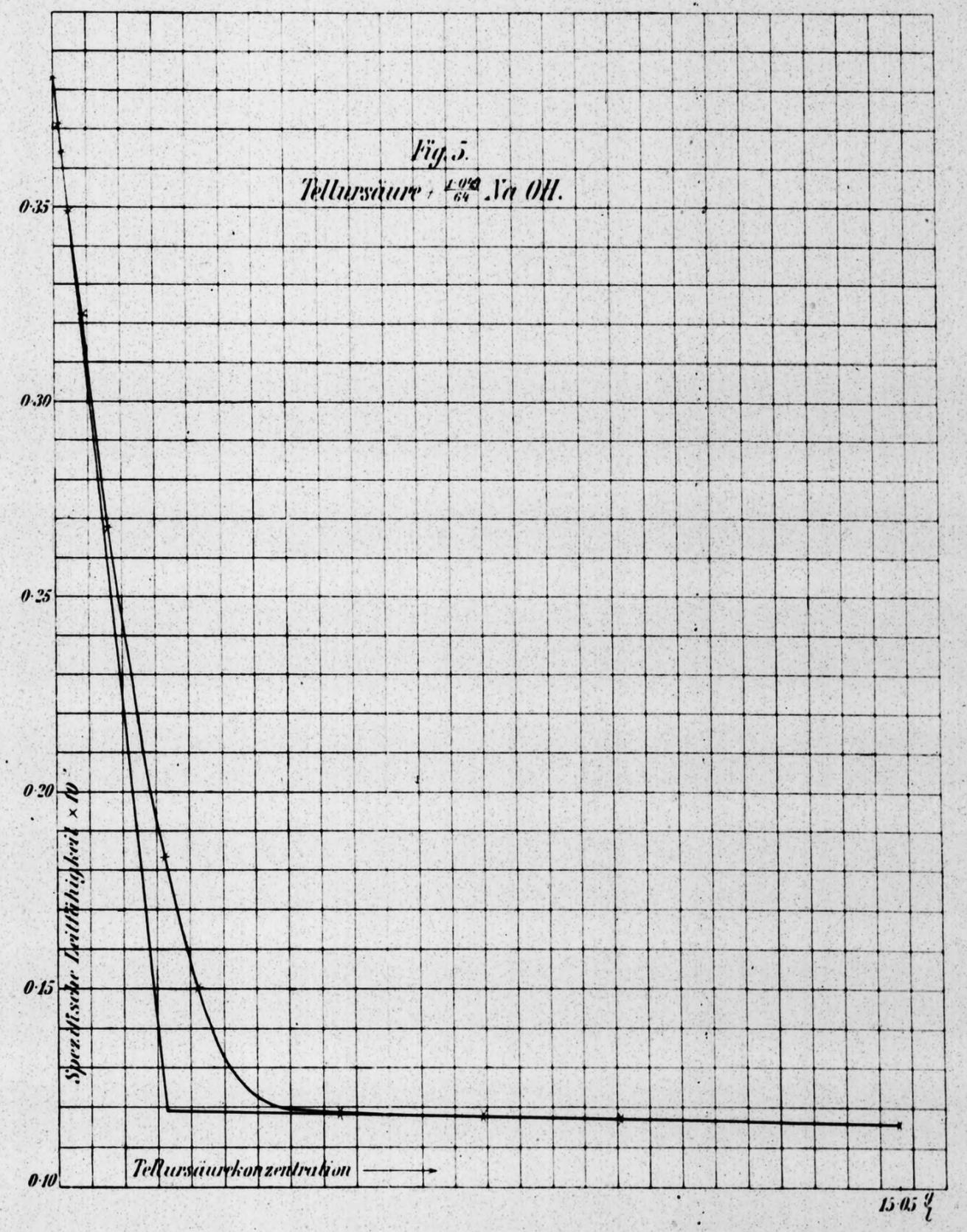


Fig. 5.
Tellursäure + $\frac{1.020}{64}$ NaOH.



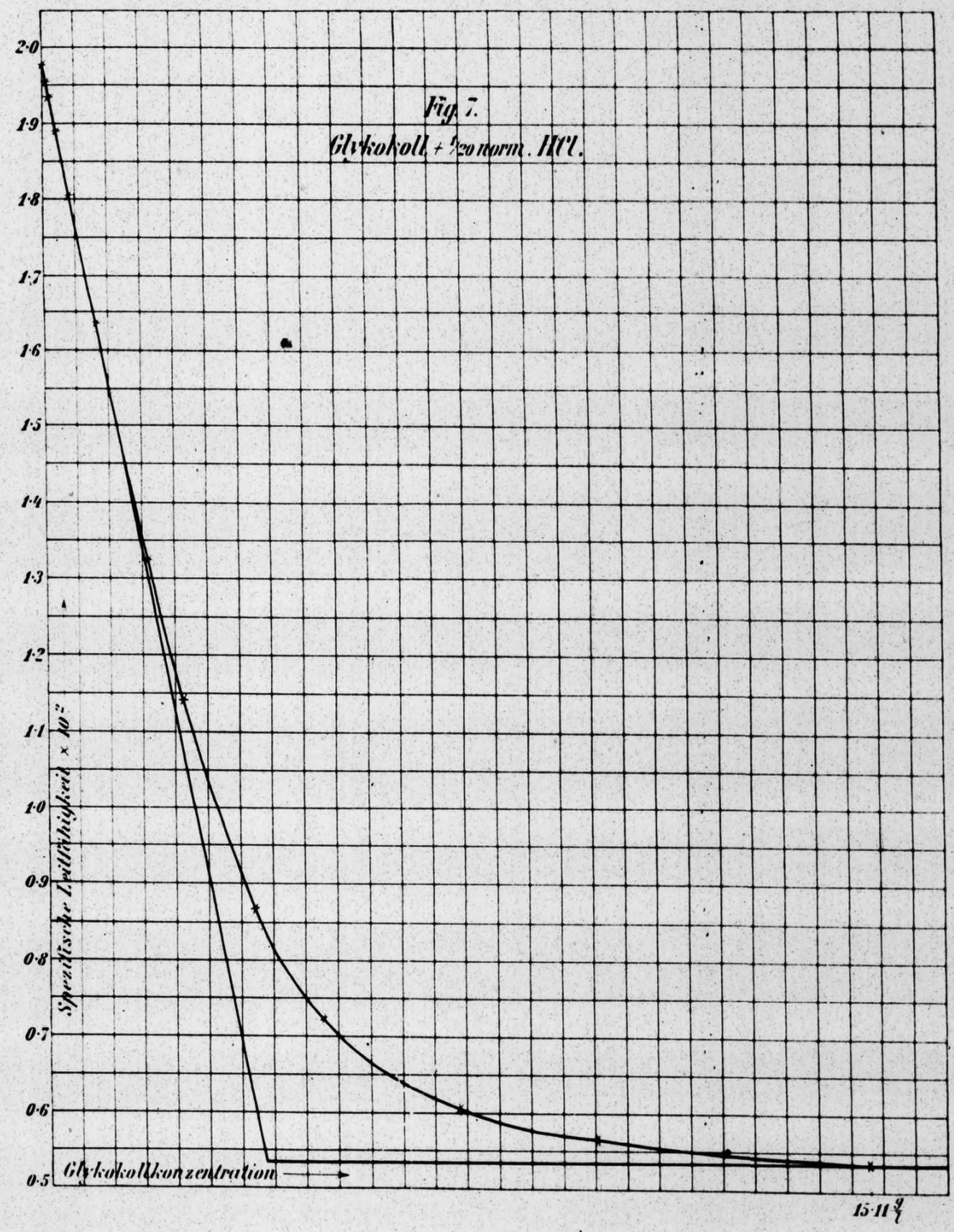
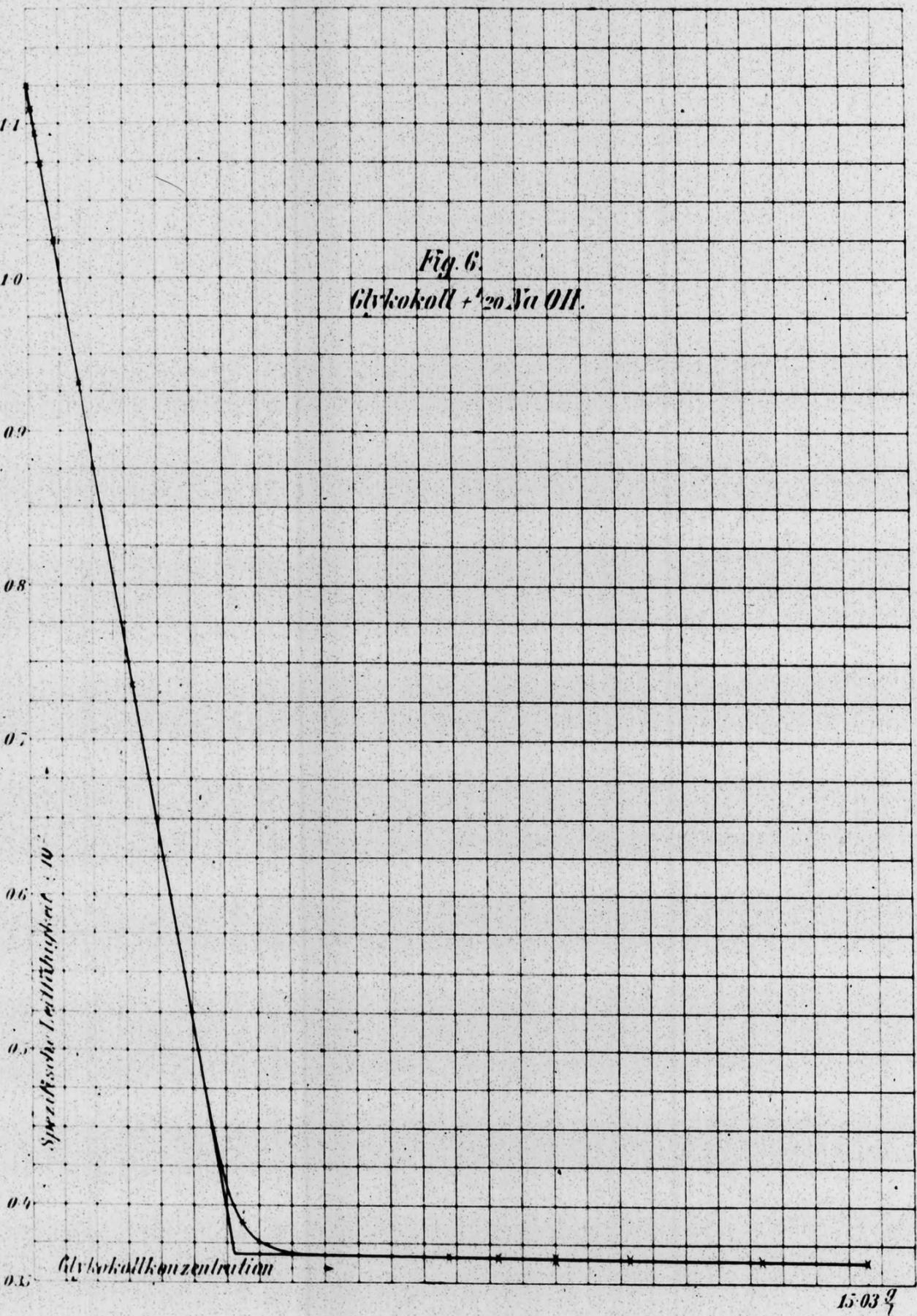


Fig. 8.
Glykokoll + $\frac{1}{64}$ Na OH.

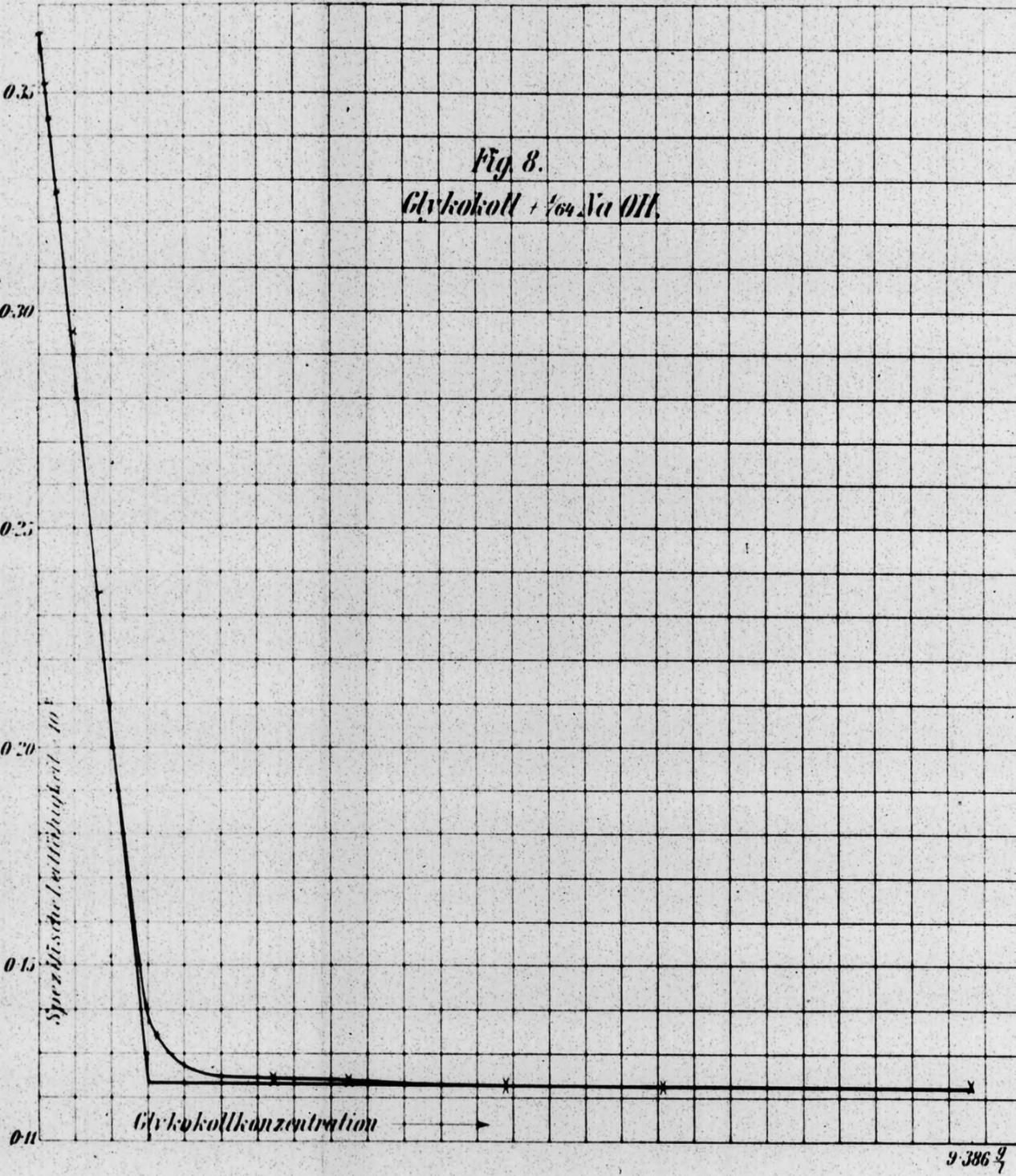
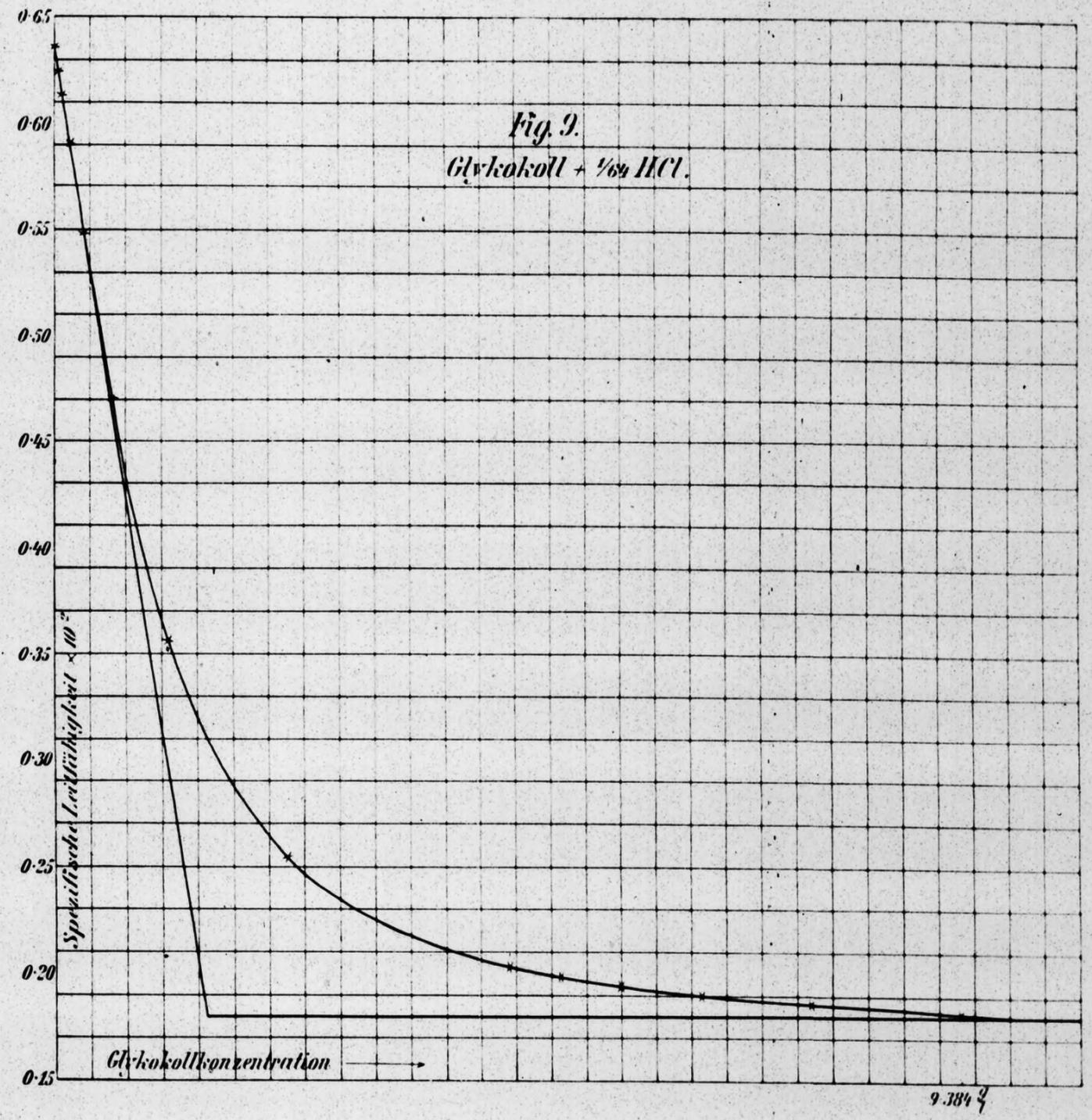


Fig. 9.
Glykokoll + $\frac{1}{64}$ HCl.



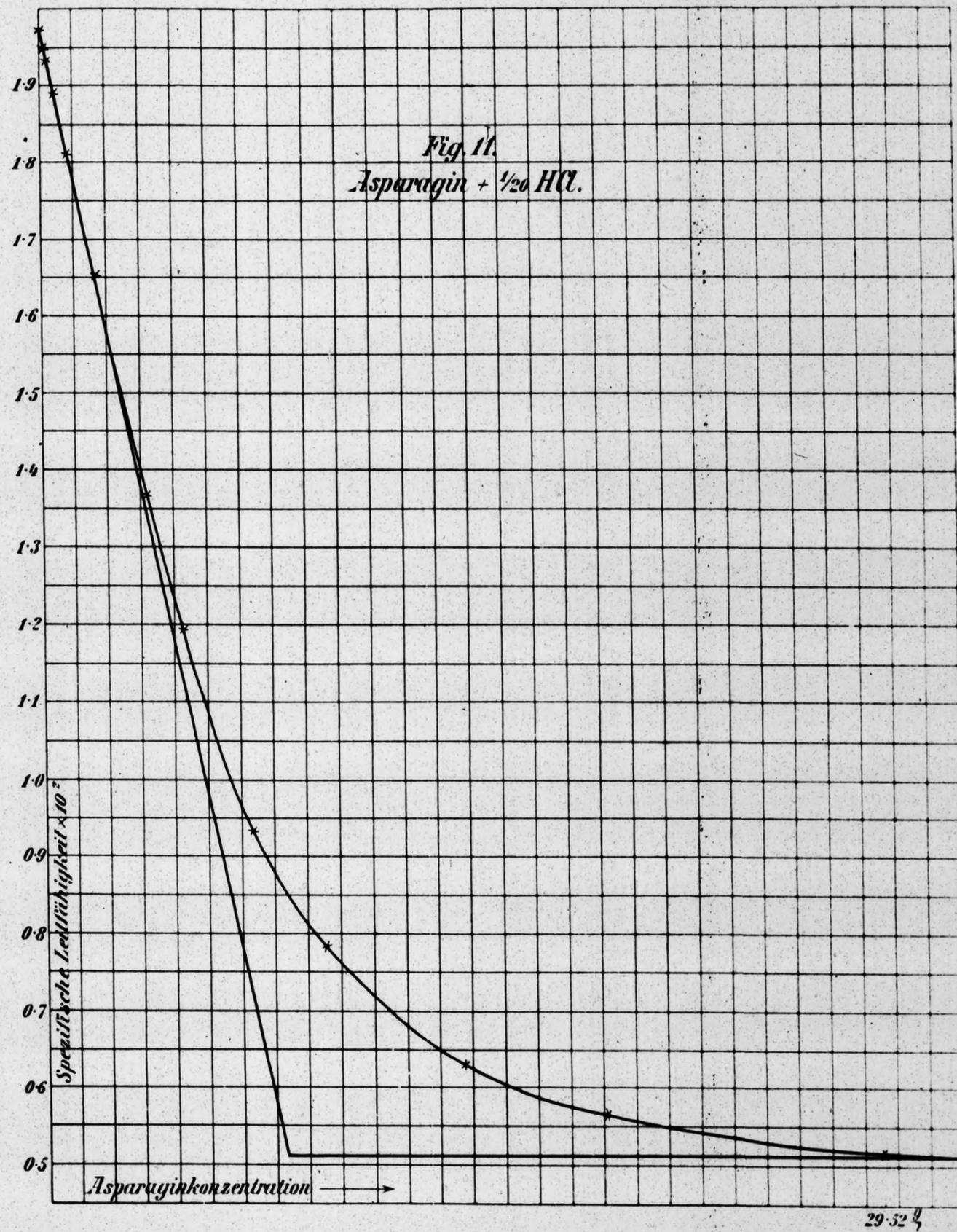
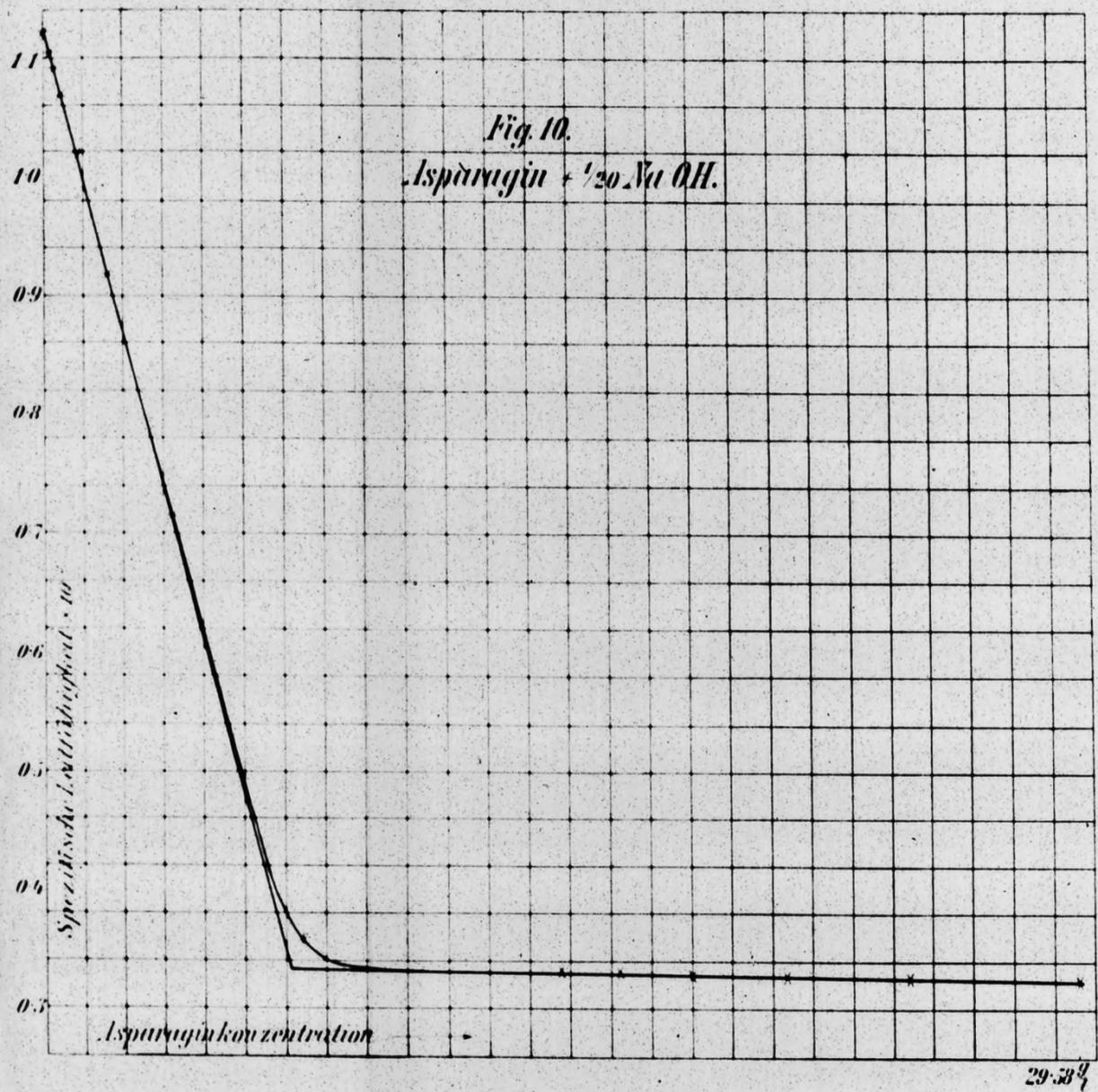


Fig. 12.
Asparagin + $\frac{1}{64}$ Norm NaOH .

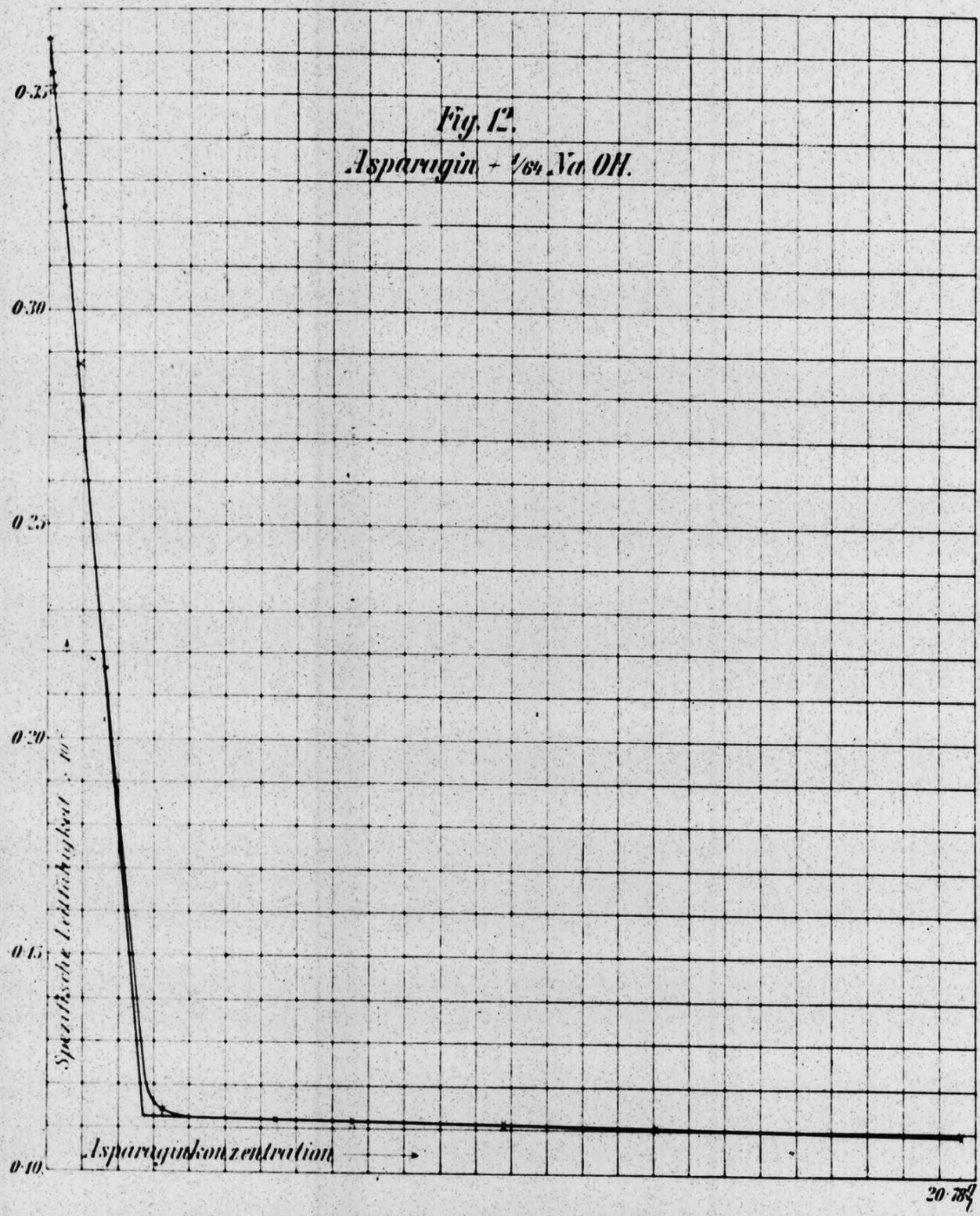


Fig. 13.
Asparagin + $\frac{1}{64}$ Norm HCl .

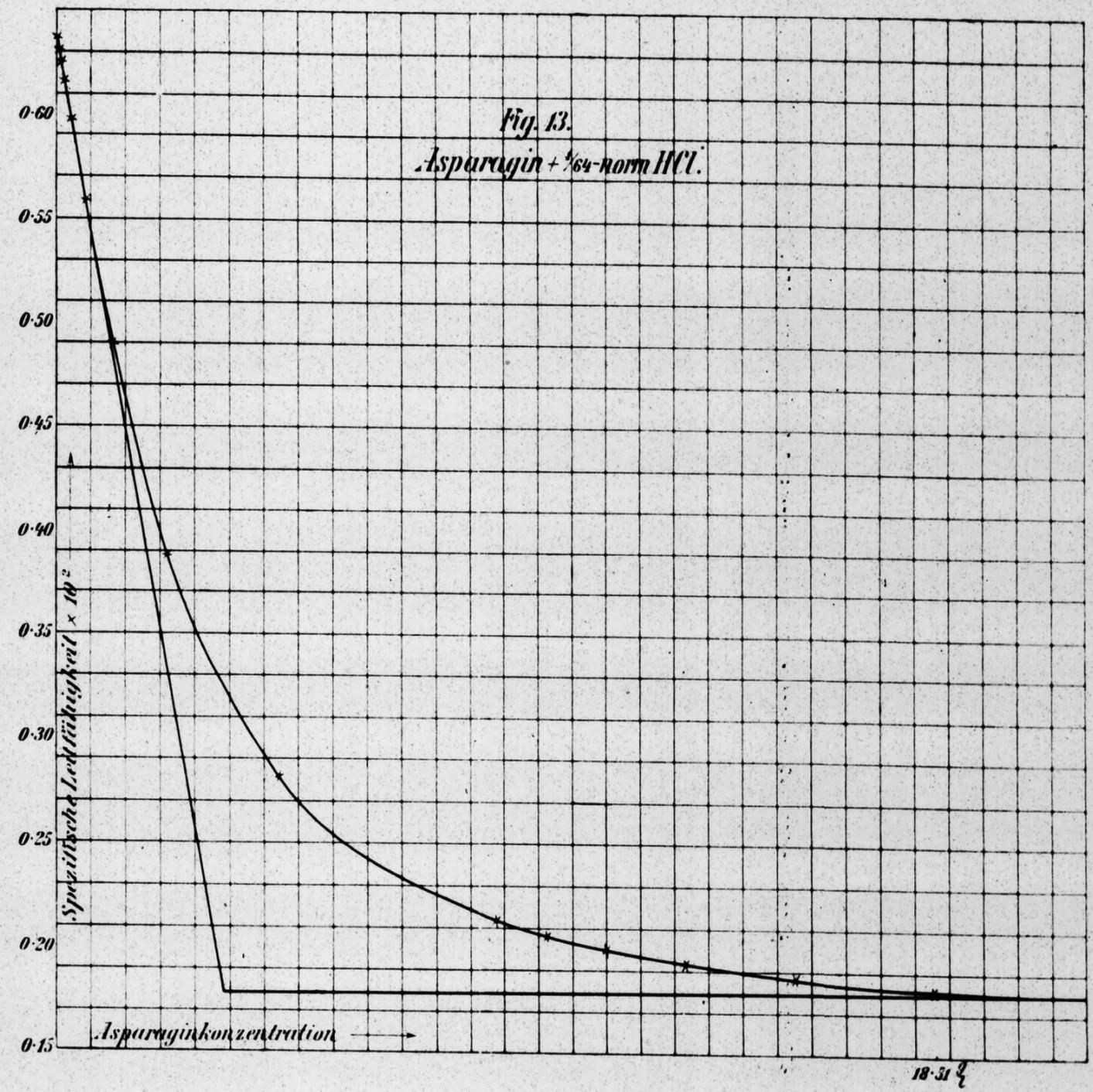


Fig. 14.

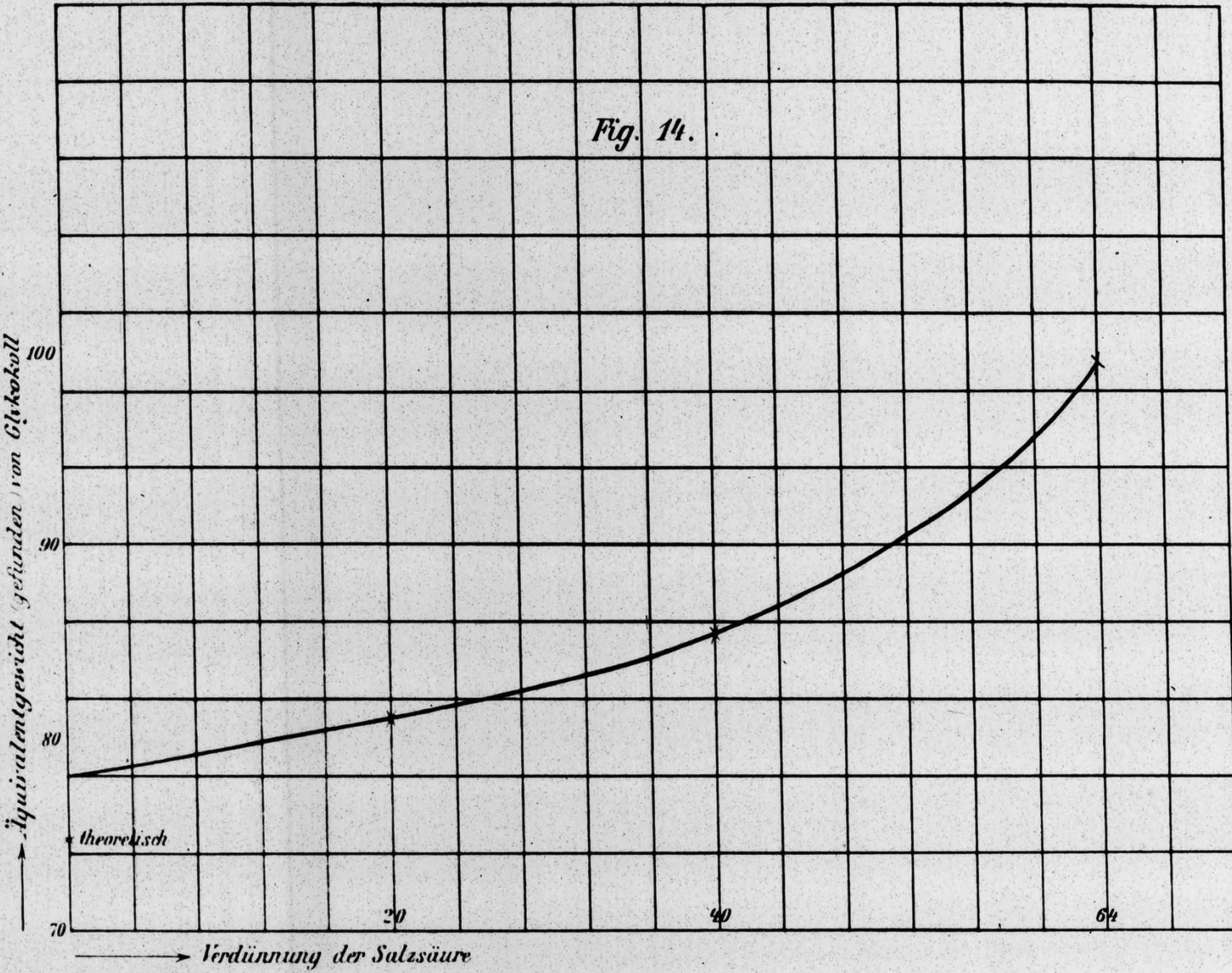
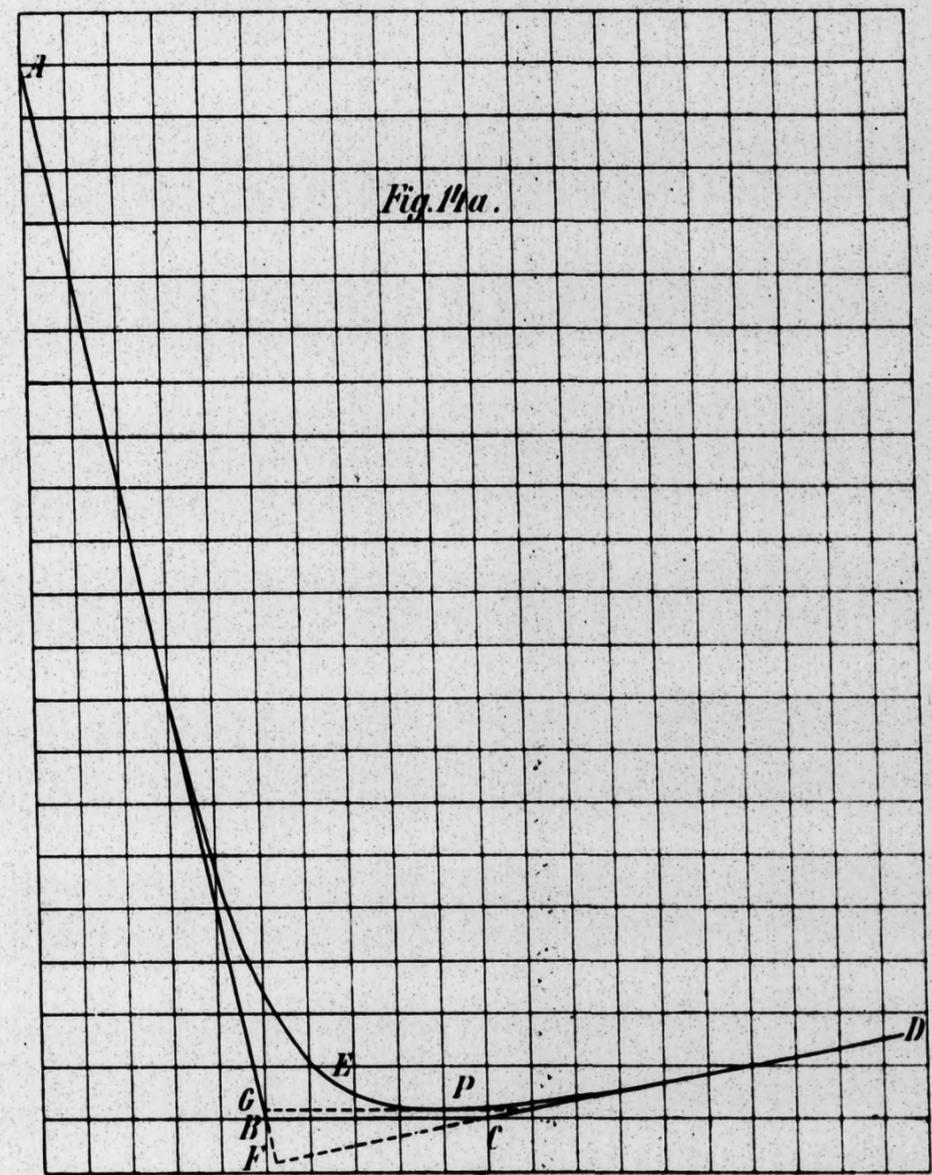
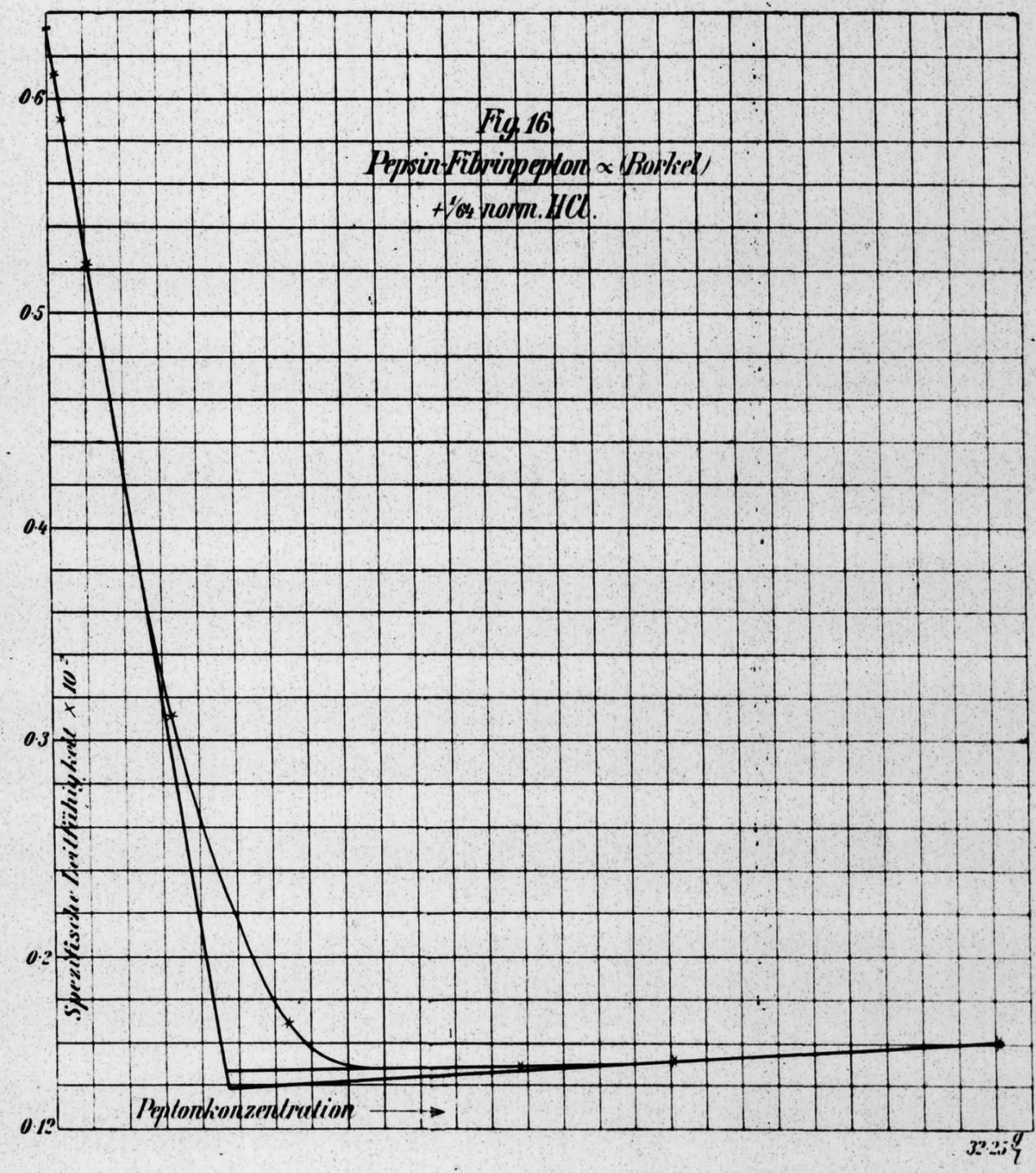
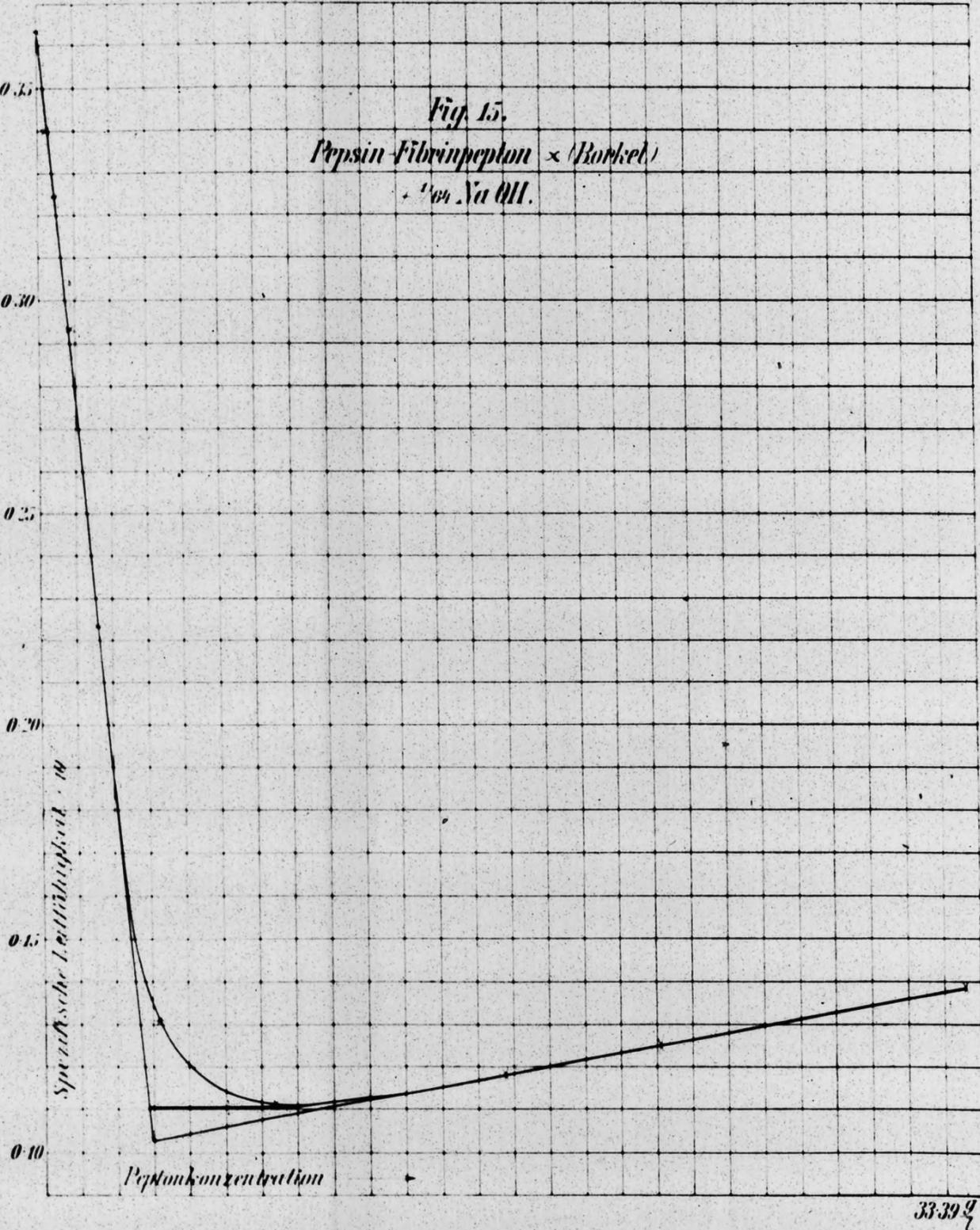
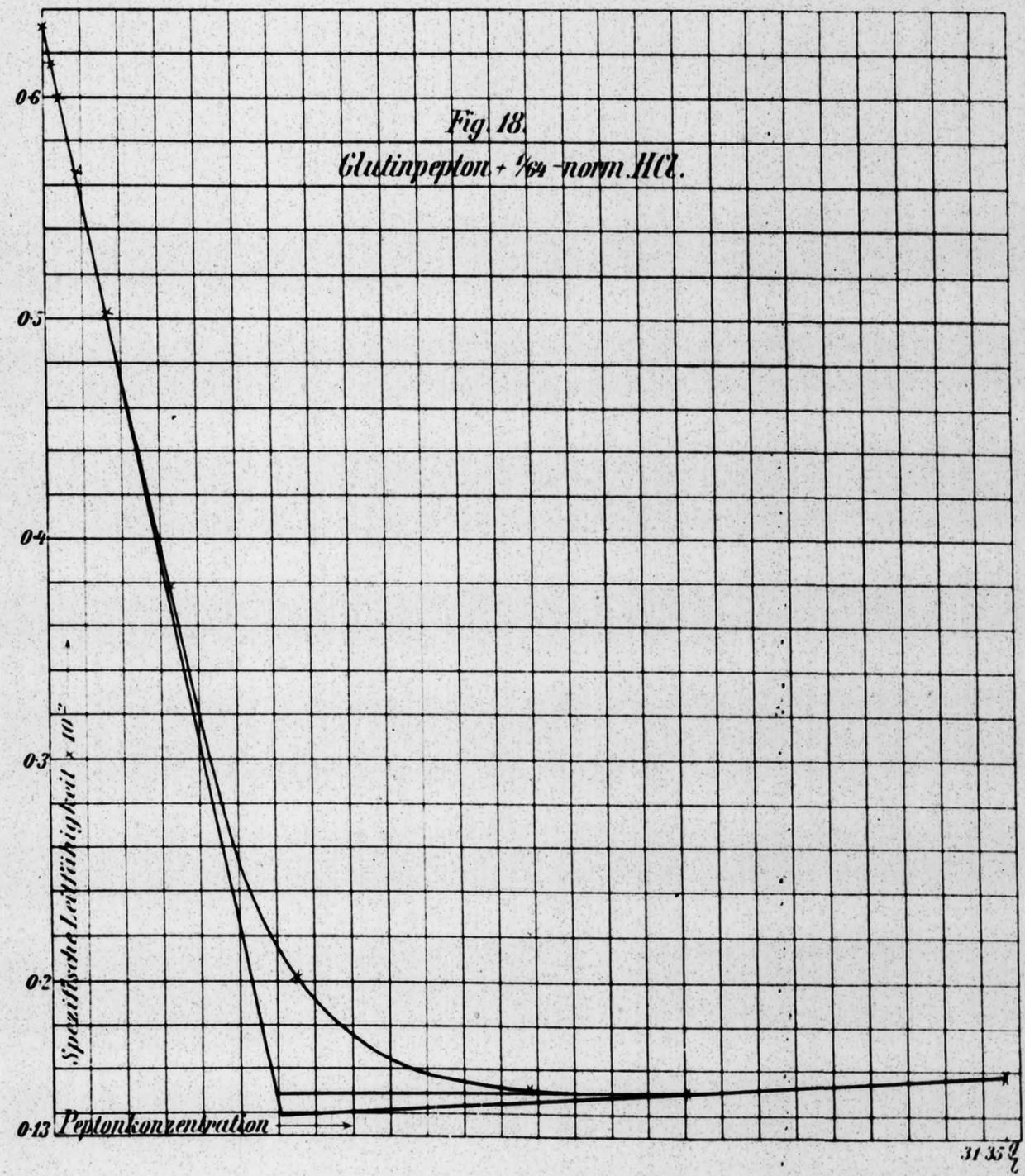
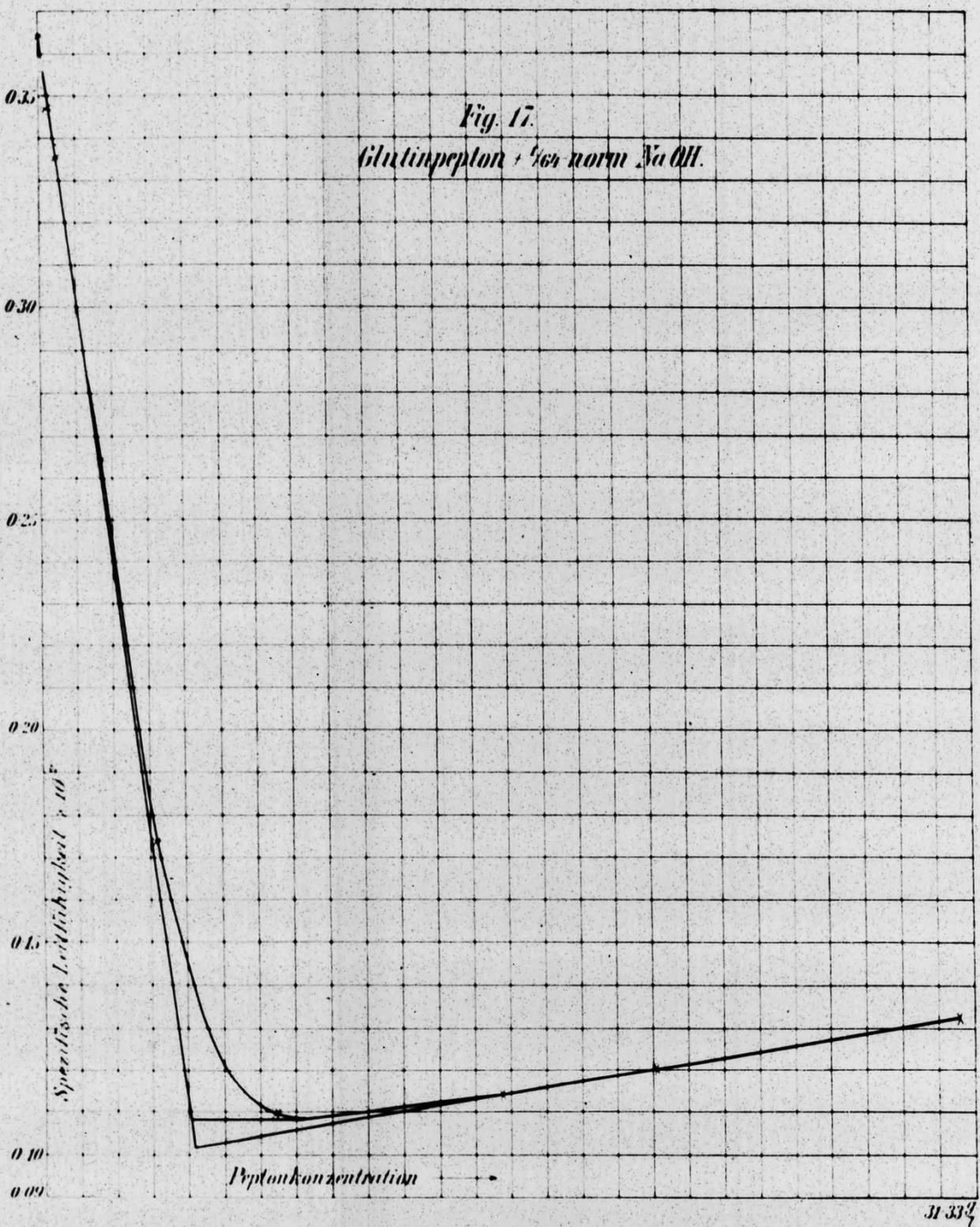
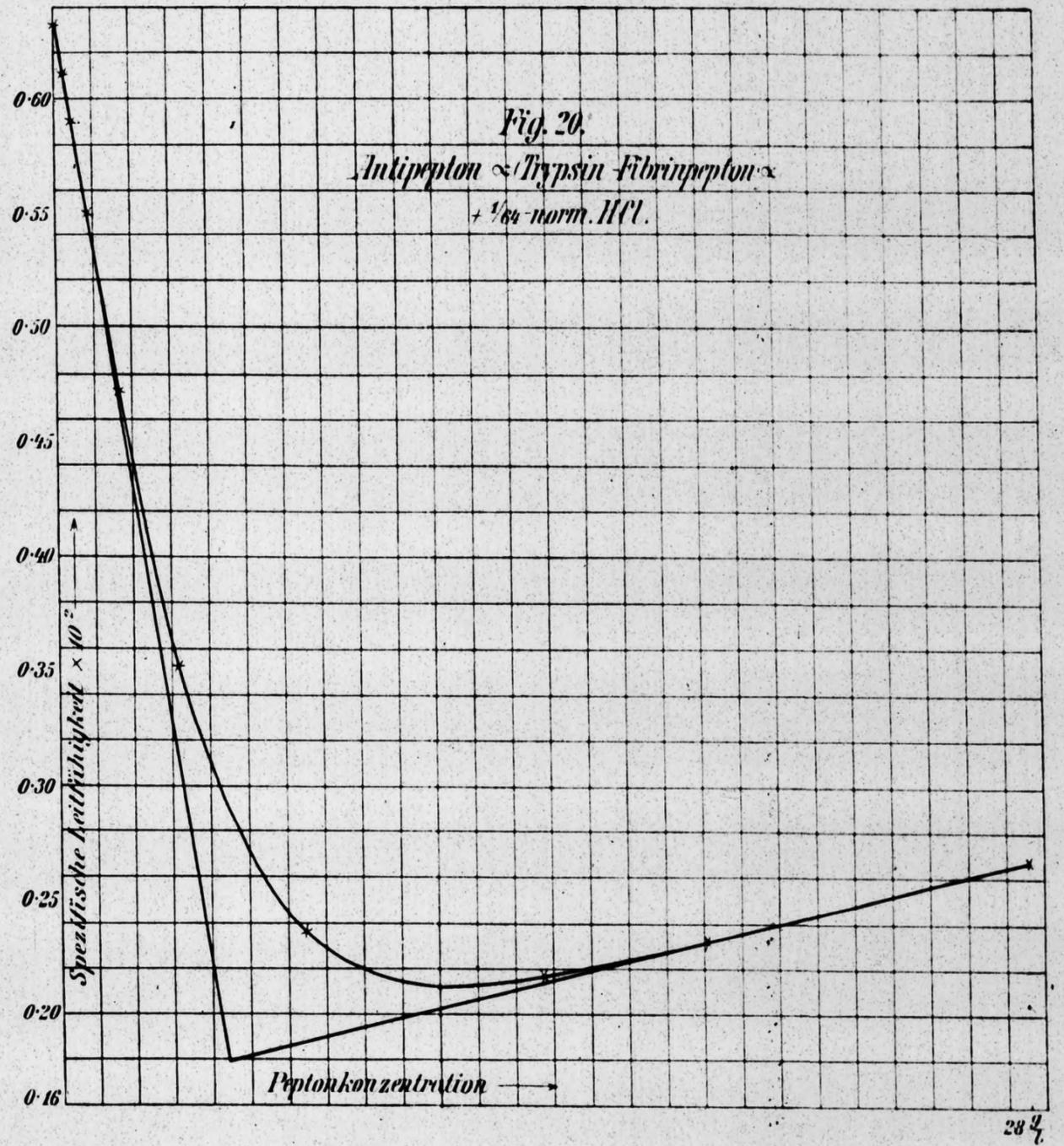
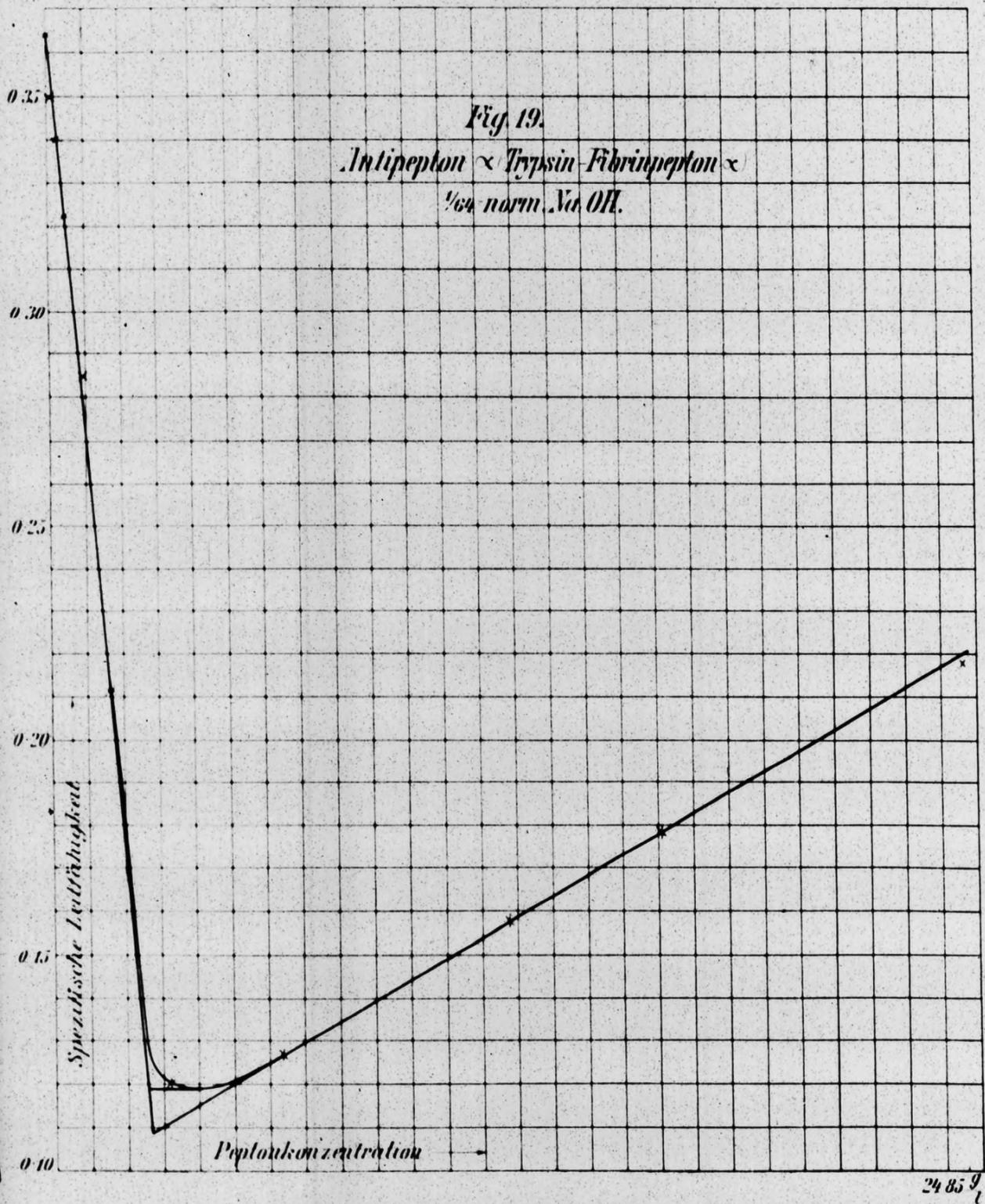


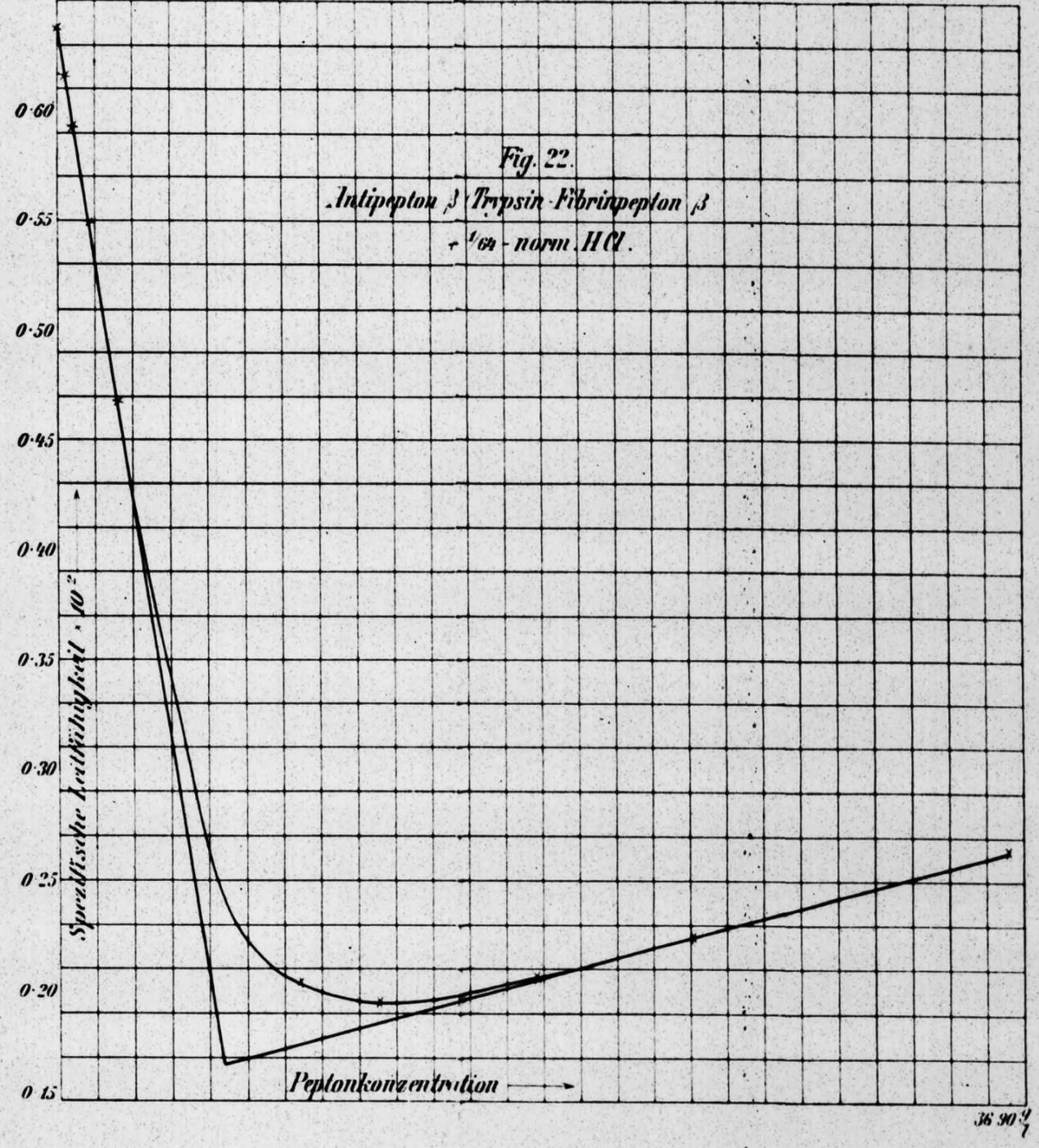
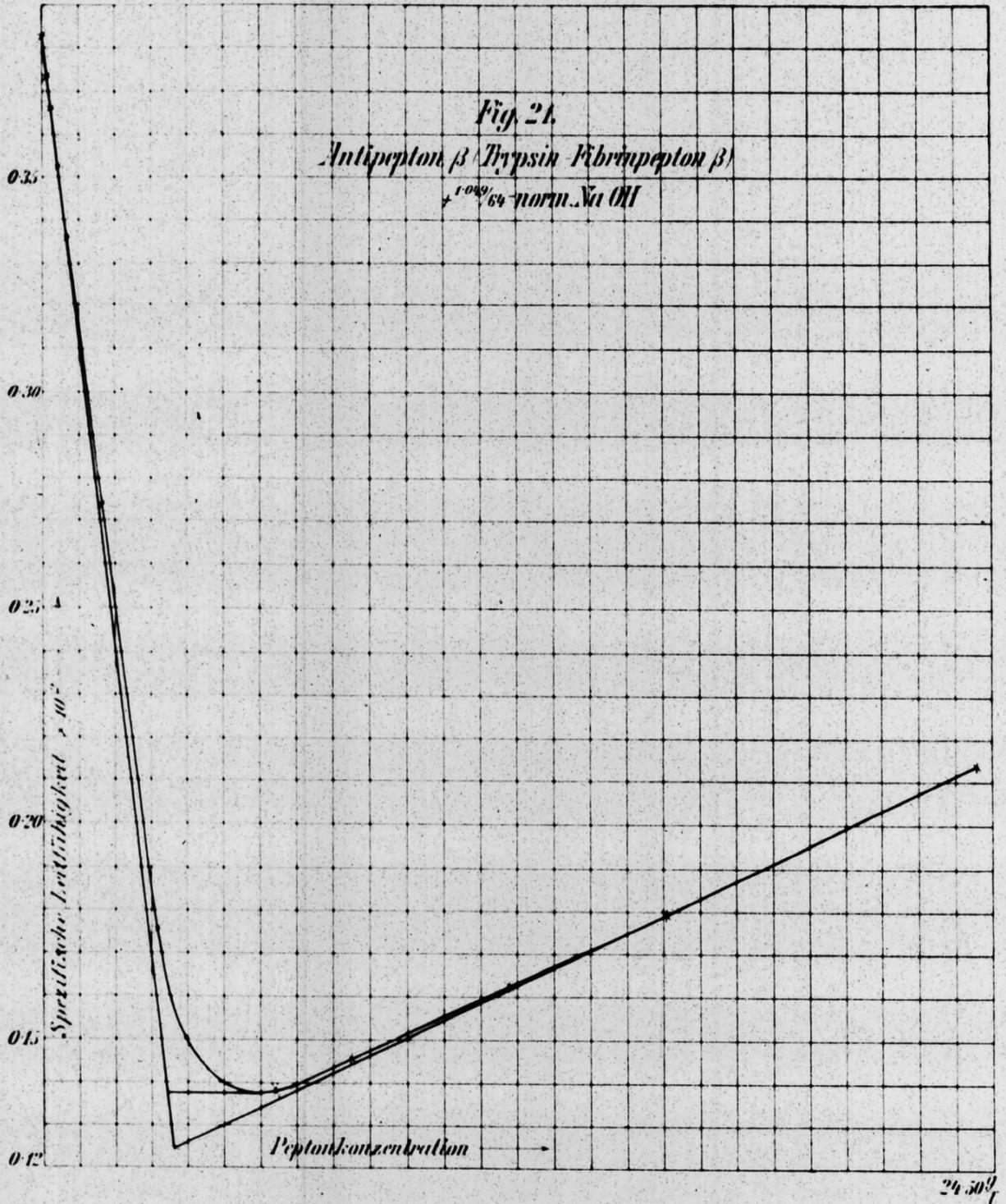
Fig. 14a.

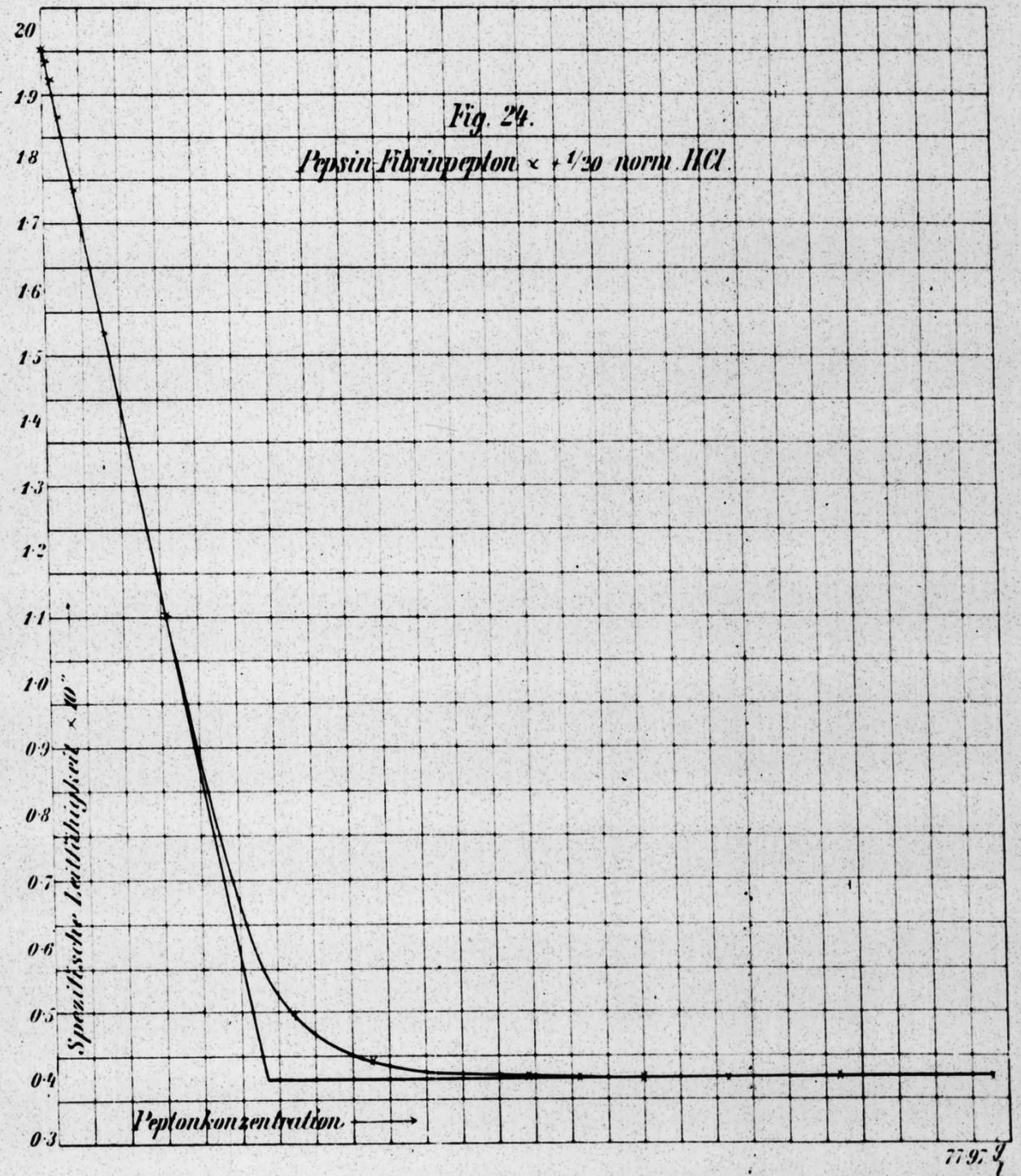
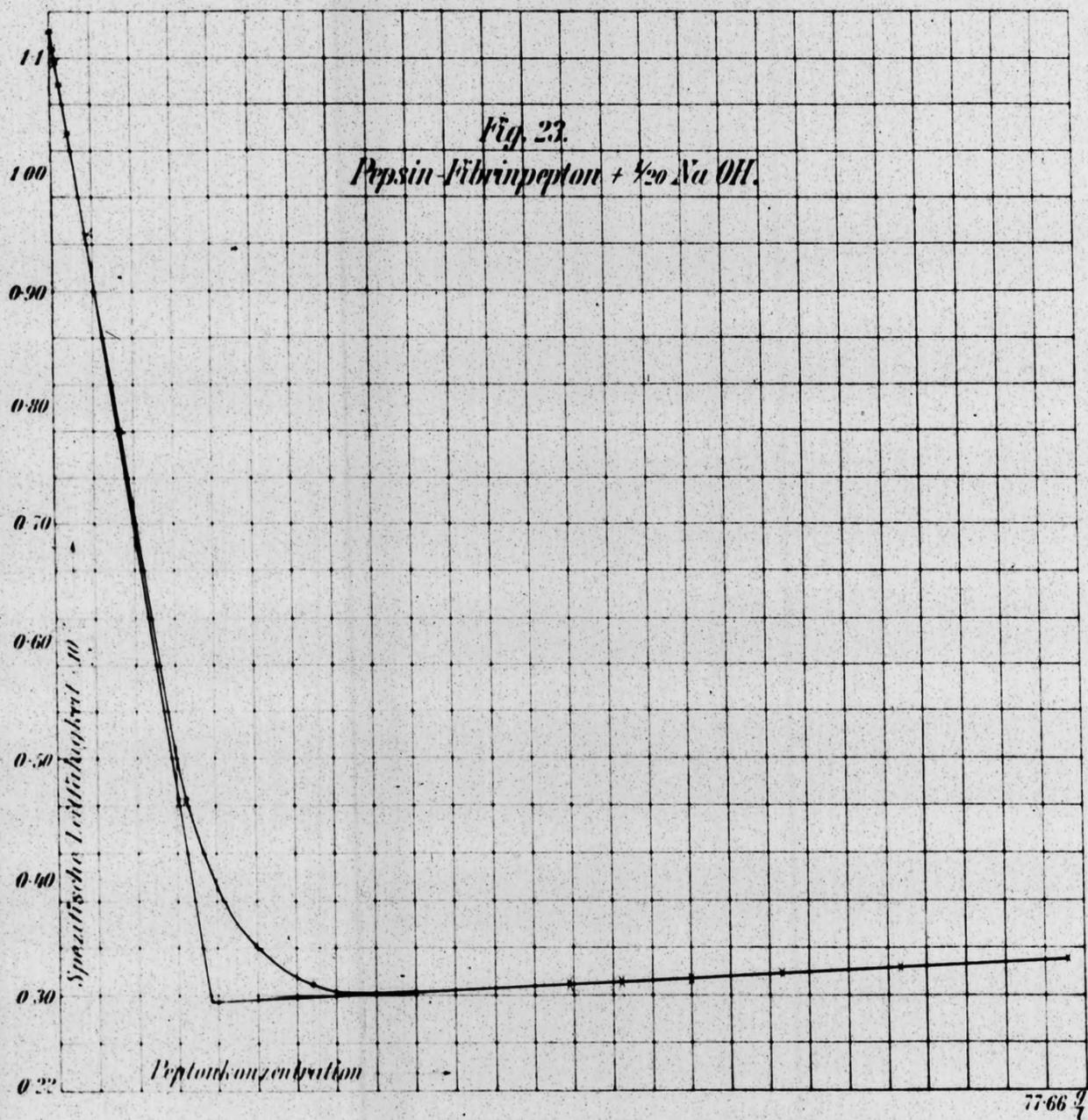


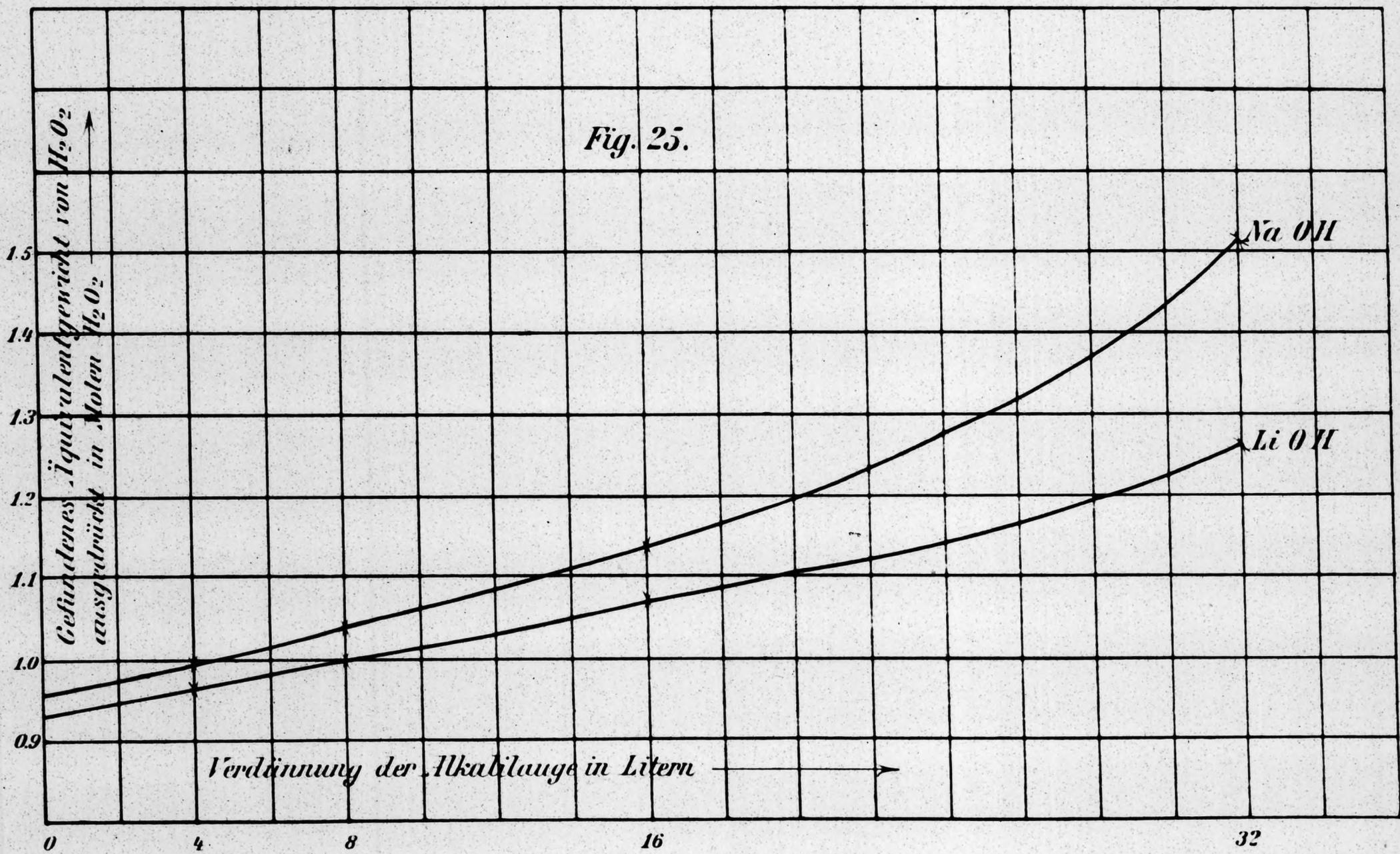












stimmtes über die Stärke der Peptone als Säuren und als Basen festzustellen. Das einzige, was indessen in dieser Beziehung bisher erreicht werden konnte, ist die ungefähre Berechnung der Basendissoziationskonstanten der beiden Antipeptone. Da diese letzteren einsäurige Basen sind, so kann man aus der Hydrolyse ihrer Hydrochloride die Affinitätskonstanten angenähert berechnen. Es ergab sich auf diese Weise, daß die Basenkonstante des Antipeptons α ca. 700 mal so groß als das Ionenprodukt des Wassers ($1 \cdot 2 \times 10^{-14}$) ist, und daß die entsprechende Konstante des Antipeptons β ca. das 1200fache des letzteren Wertes beträgt.

Wenn man bedenkt, daß selbst bei den einfachsten amphoterer Stoffen (den zugleich einbasischen und einsäurigen) unsere Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse noch eine sehr mangelhafte ist, obgleich die neueren Arbeiten von Walker hierin einen namhaften Fortschritt bedeuten, so kann es nicht wundernehmen, daß die Schwierigkeiten bei einem Stoffe, der 3 H-Ionen und 2 OH-Ionen abzuspalten imstande ist, vorläufig unüberwindlich sein mußten. Überhaupt dürfte unter den bisher bekannten gut definierten amphoterer Stoffen der organischen Chemie das Pepsinfibrin- und das Pepsinglutinpepton die kompliziertesten sein. Gerade bei der Untersuchung ähnlicher, verwickelter Fälle wird die hier angewendete Methode in Zukunft wohl noch gute Dienste leisten.

Die Alkalisalze des Wasserstoffsperoxyds.

Zum Schlusse sei noch kurz auf die Anwendung der „Leitfähigkeitsmethode“ auf Gemische von Wasserstoffsperoxyd und Alkalilösungen eingegangen. Herr Prof. Luther machte mich darauf aufmerksam, daß Calvert¹⁾ ähnliche Neutralisationskurven, wie die hier beschriebenen, für Wasserstoffsperoxyd und die Alkalihydroxyde bestimmt hatte. Calvert hat aus diesen Versuchen nur Schlüsse über die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxydanions gezogen. Indessen läßt sich das in dieser Arbeit angewendete graphische Extrapolations-

¹⁾ Calvert, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXVIII, S. 513 (1901).

verfahren auch hier mit Nutzen anwenden, und es läßt sich daher auf diese Weise das Basenbindungsvermögen des Wasserstoffsperoxyds ermitteln. Die folgende Zusammenstellung gibt die Äquivalentgewichte des Wasserstoffperoxyds in Molekülen dieses Stoffes an, welche sich bei den verschiedenen Verdünnungen von LiOH und NaOH ergaben:

	$\frac{1}{4}$ -Norm.	$\frac{1}{8}$ -Norm.	$\frac{1}{16}$ -Norm.	$\frac{1}{32}$ -Norm.
LiOH	0.96	1.00	1.06	1.26
NaOH	1.00	1.04	1.14	1.52

Wie man aus dieser Tabelle und noch deutlicher aus Figur 25 ersieht, kommt bei der Salzbildung ein Molekül H_2O_2 auf ein Molekül Alkalihydroxyd. Das entsprechende Natriumsalz NaO_2H ist in fester Form bereits seit langem bekannt. Nachdem durch Calvert auf andere Weise festgestellt worden ist, daß auch ein Salz NaO_2 (3 Moleküle H_2O_2 auf 2 Moleküle NaOH) existiert, so ist anzunehmen, daß letzteres in Lösungen mit H_2O_2 -Überschuß, ersteres hingegen in solchen mit Alkaliüberschuß besteht.

Zusammenfassung.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist kurz zusammengefaßt folgender:

Es ist die elektrische Leitfähigkeit der Peptone und für eins derselben, durch Messung elektromotorischer Kräfte, die Wasserstoffionkonzentration bestimmt worden.

Die Anwendbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung der Äquivalentgewichte schwacher Säuren und Basen ist eingehend diskutiert worden.

Die Anwendung dieser Methode hat zunächst eine neue Stütze für die Annahme geliefert, daß die von Herrn Prof. Siegfried dargestellten Peptone einheitliche Stoffe seien.

Des weiteren hat sie es zumindest sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Pepsinfibrinpepton und das Glutinpepton dreibasische Säuren und zweisäurige Basen sind, und daß die beiden Antipeptone zweibasische Säuren und einsäurige Basen darstellen.

Es ist erwiesen worden, daß die Peptone nicht zu den Pseudosäuren und Pseudobasen gehören und daß die Einwirkung

von verdünnten Säuren und Alkalien in einem einfachen Neutralisationsprozesse, nicht aber in einer tiefer greifenden Zersetzung besteht.

Im Anschluß an die Leitfähigkeitsmessungen an den Peptonen ist an der Hand der Calvert'schen Messungen gezeigt worden, daß sich das Wasserstoffsperoxyd in alkalischen Lösungen wie eine einbasische Säure verhält.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für die erteilten Ratschläge und das jederzeit bewiesene Wohlwollen aufrichtigen Dank zu sagen.

Herrn Prof. Siegfried, durch dessen freundliches Entgegenkommen diese Arbeit ermöglicht wurde, und Herrn Privatdozent Dr. Böttger bin ich ebenfalls für jederzeit gern gespendeten Rat zu herzlichem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Subdirektor Prof. Luther und Herrn Dr. Drucker, namentlich aber Herrn Dr. Freundlich sei an dieser Stelle für das vorliegender Arbeit gewidmete Interesse mein wärmster Dank ausgesprochen.