

Zur Kenntnis der Peptone.

Von
M. Siegfried.

(Der Redaktion zugegangen am 21. Mai 1905.)

Die vorstehend mitgeteilte Untersuchung des Herrn W. Neumann hat für das Pepsinfibrinpepton α ,¹⁾ Pepsin-glutinpepton,²⁾ Antipepton³⁾ α und β (Trypsinpepton α und β) das Verhältnis der H⁺- und OH⁻-Ionen festgestellt und für alle untersuchten Peptone das mit meinen früheren Befunden übereinstimmende Resultat ergeben, daß die Peptone ausgesprochene Säuren sind. In den Antipeptonen ist das Verhältnis $\frac{H^+}{OH^-} = 2$, in den beiden untersuchten Pepsinpeptonen $\frac{3}{2}$. Nach unserer Kenntnis des Eiweißmoleküls ist anzunehmen, daß diesen OH⁻-Ionen NH₂-Gruppen, den H-Ionen in der Hauptsache COOH-Gruppen entsprechen, sodaß in den Antipeptonen auf 1-NH₂-Gruppen 2-COOH, in den Pepsinpeptonen auf 2-NH₂-Gruppen 3-COOH-Gruppen als wahrscheinlich anzunehmen sind. Diese durch Herrn Neumann gewonnenen Resultate bedeuten einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis der Konstitution der Peptone.

Es fragt sich: Lassen sich aus ihnen bestimmte Schlüsse auf die Molekulargröße der Peptone ziehen?

¹⁾ M. Siegfried, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIII, S. 3568; P. Mühle, Diss. Leipzig 1901; C. Borkel, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 289.

²⁾ W. Scheermesser, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 363, und Bd. XLI, S. 68.

³⁾ M. Siegfried, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIII, S. 2851; Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, S. 164, und Bd. XXXVIII, S. 259; Fr. Müller, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 265.

Wieder muß ich betonen, daß die von mir und meinen Mitarbeitern mit Hilfe der Methode der Gefrierpunktserniedrigung gewonnenen Werte aus den früher erörterten Gründen nicht zu der Annahme der betreffenden Molekulargewichte berechtigen können. Es läßt sich zwar heute nicht sagen, warum in diesem Falle nicht die entsprechenden Werte erhalten werden: jedoch muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die Peptone in wässriger Lösung in mehrere Moleküle gespalten sind.

Man könnte erwarten, daß aus der empirischen Zusammensetzung den Äquivalentgewichten und den mit Hilfe der Bestimmung der Leitfähigkeit ermittelten Werten λ_{32} und λ_{1024} nach dem Ostwaldschen Basizitätsgesetz die Molekulargröße berechnet werden könnte. Aber auch dies ist nicht angängig. Das Ostwaldsche Gesetz besagt, daß die Basizität einer einbasischen Säure gleich ist $\frac{\Delta}{10}$, wenn Δ die Differenz der molekularen Leitfähigkeit des Natronsalzes bei der Verdünnung 1024 und der molekularen Leitfähigkeit des Natronsalzes bei der Verdünnung 32 ist. Dieses rein empirische Gesetz ist auch für mehrbasische, bis sechsbasische Säuren bestätigt gefunden, wenn für μ die äquivalenten Leitfähigkeiten λ bestimmt werden. Nur für stark hydrolysierte Natriumsalze ist es nicht anwendbar. Da bei diesen NaOH in der Lösung vorhanden ist, sollte man erwarten, daß die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ zu hoch gefunden würde. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall. Je größer die Verdünnung ist, um so mehr macht sich der Einfluß der Kohlensäure bemerkbar: dadurch, daß die in den ersten, geringeren Verdünnungen infolge der Hydrolyse vorhandene Natronlauge mehr oder weniger bei den größeren Verdünnungen in Natriumkarbonat übergeführt wird, steigt die Leitfähigkeit in viel geringerem Grade an, als es der Leitfähigkeit des Natriumsalzes + durch Hydrolyse gebildeten NaOH entsprechen würde.

Hierfür gibt es genug Belege in der Literatur. So findet P. Walden¹⁾ für die Basizität des Dinatriumphosphates $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 14,5$ anstatt 20 und gar für Trinatriumphosphat

¹⁾ P. Walden, Zeitschrift f. physikal. Chemie, Bd. I, S. 544.

$\Delta = 16,8$ anstatt 30. Hier nimmt λ von $\lambda_{25,5}$ überhaupt nicht merklich zu. Für $\frac{1}{2}$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$) findet derselbe Forscher $\Delta = 13,5$ anstatt 20. Herr Dr. A. Kanitz hat im hiesigen Laboratorium die Basizität des Dinatriumsalzes der Protocatechusäure bestimmt und mir das Resultat freundlichst zur Verfügung gestellt. Er findet $\Delta = 14,4$ anstatt 20.

In einer Literaturtabelle von G. Bredig¹⁾ finden sich u. a. die Werte für Δ bei den Natriumsalzen verschiedener Säuren zusammengestellt: so für Dinatriumpyrotartrat 16 und 16,3, für Dinatriumitakonat 16,3, Dinatriummesakonat 16, Dinatriumcitratkonat 17, Dinatriumadipinat 15,2, Dinatriumpimelat 15,0, Dinatriumsuberat 15,0, Dinatriumsebacylat 15,0 anstatt 20.

Auch Herr Neumann hat gefunden, daß Titrationen der Amidosäuren und Peptone mit der Leitfähigkeitsmethode bei größeren Verdünnungen als 64 bzw. 128 wegen der Kohlensäureabsorption nicht angängig sind; deshalb können auch die bei diesen größeren Verdünnungen ermittelten Werte für λ nicht zur Berechnung der Basizität herangezogen werden.

Als Äquivalentgewichte der Peptone berechnen sich aus den Baryumsalzen andere Werte als aus den Leitfähigkeitsbestimmungen. Während man aus den den Peptonen analogen Amidokörpern, der Amidobernsteinsäure und Glutaminsäure, bei gleicher Darstellungsweise wie bei den Peptonen nicht die Baryumsalze $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4\text{Ba}$ und $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4\text{Ba}$, sondern die Salze $(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2\text{Ba}$ und $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4)_2\text{Ba}$ erhält (s. unten), so sind in den Baryumsalzen der Peptone nicht alle Wasserstoffionen ersetzt. Die Äquivalentgewichte, welche durch die Baryumsalze gefunden werden, müssen also größer sein als die durch Titration mit der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen und zu diesen in einfachen Verhältnissen stehen. Dies ist tatsächlich der Fall:

Trypsinfibrinpepton α .

$$1 \text{ H auf ca. } 157 = \text{zuzüglich } 10\% = 173 \times 3 = 519$$

$$1 \text{ H-Atom aus Baryum Salz auf } 259 \times 2 = 518$$

Trypsinfibrinpepton β .

$$1 \text{ H auf ca. } 197 = \text{abzüglich } 8\% = 182 \times 3 = 546$$

$$1 \text{ H-Atom aus Baryum Salz auf } 273 \times 2 = 546$$

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie, Bd. XIII, S. 222.

Pepsinfibrinpepton α .1 H auf ca. 236 = zuzüglich 9% = $257 \times 2 = 514$

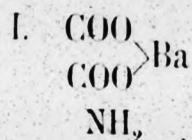
1 H-Atom aus Baryumsalz auf 515 = 515

Pepsinglutinpepton.

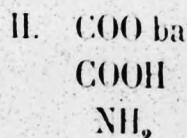
1 H auf ca. 317 = abzüglich 9% = $287 \times 2 = 574$

1 H-Atom aus Baryumsalz auf 573 = 573

Die Frage nach dem Grade der Genauigkeit der Methode der Äquivalentgewichte der Peptone durch Baryumsalze ist von Herrn Neumann diskutiert worden. Wir müssen berücksichtigen, daß von vornherein die Möglichkeit besteht, daß, wenn wir in die Lösung eines Peptons oder der Asparaginsäure oder Glutaminsäure in Barytwasser, in der wir ein Salz nach dem Typus:

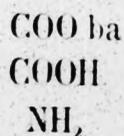


haben, Kohlensäure einleiten, zum Sieden erhitzen und filtrieren, wir nicht nur das Salz:



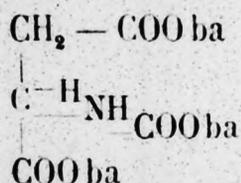
erhalten, sondern auch freie Säure — Pepton oder Asparaginsäure oder Glutaminsäure — und das Salz vom Typus I erhalten. Es fragt sich nun, ob diese Beimengungen so erheblich sind, daß sie die Äquivalentgewichtsbestimmungen mehr beeinflussen, als es die unvermeidlichen Fehlergrenzen gestatten.

Diese Frage war einer experimentellen Prüfung an der Asparaginsäure und Glutaminsäure zugänglich. Die hier gewonnenen Resultate ergaben nun in anfangs mich überraschender Weise, daß ganz glatt die Salze nach dem Typus II entstehen. Leitet man in die Lösung von Asparaginsäure oder Glutaminsäure in Barytwasser Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion, kocht auf und filtriert, so enthält das Filtrat lediglich die Salze nach dem Typus II. Dampft man die ganzen Filtrate im Platintiegel ein, trocknet bei 110° bis zum konstanten Gewichte und bestimmt das Baryum, so erhält man gerade so genaue Werte für Ba, als ob die Salze

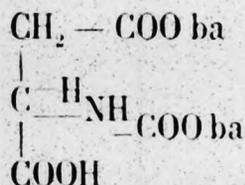


kristallisiert wären.

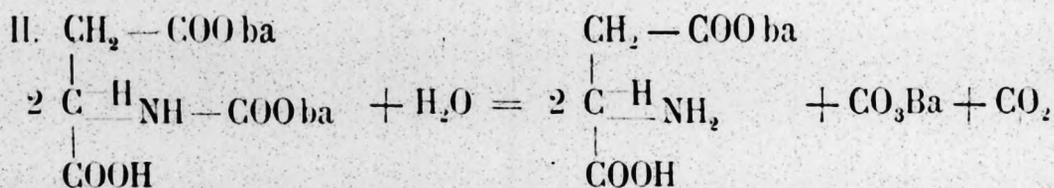
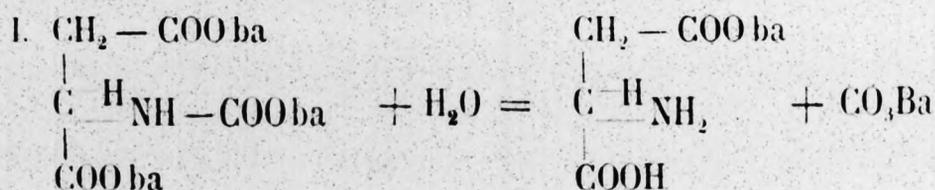
Dieses Resultat dürfte seine Erklärung in der von mir kürzlich¹⁾ mitgeteilten Tatsache finden, daß amphotere Amidokörper bei Gegenwart von Barytwasser Karbaminat bilden, die sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Baryumkarbonat zersetzen. So entsteht zunächst aus Amidobernsteinsäure das Salz:



Durch weitere Einwirkung von Kohlensäure entsteht z. T. aus diesem Salze und zwar in Mengen, die einem aus der Stärke der Karbaminosäuren und Kohlensäure resultierenden Gleichgewichte entsprechen, das saure Salz:



Da beide Salze beim Erhitzen ihrer Lösung nach folgenden Gleichungen:



dasselbe saure Baryumsalz geben, wird nur dieses Salz erhalten.

Die Baryumsalze der Peptone waren dargestellt worden, indem die mit kleinem Überschusse von Barytwasser versetzten Peptonlösungen mit Kohlensäure bis zur eben auftretenden neutralen oder schwach sauren Reaktion gesättigt wurden: nach Aufkochen wurde entweder das Filtrat gänzlich im Platintiegel eingedampft, und in dem bis zum konstanten Gewichte getrockneten Rückstande Ba bestimmt; oder es wurde das eingeeengte Filtrat mit Alkohol ausgefällt.

¹⁾ Diese Zeitschrift, dieser Band, S. 85.

Bei den jetzt folgenden Versuchen wurden die für jeden einzelnen Versuch getrennt hergestellten Lösungen der Glutaminsäure und Asparaginsäure mit überschüssigem Barytwasser versetzt, die nach Einleiten von Kohlensäure und Aufkochen dargestellten Filtrate direkt in Platintiegeln eingedampft, erst bei 100° und dann bei 110° getrocknet. In 2 unten bezeichneten Fällen wurde nach Sättigen mit Kohlensäure nicht gekocht, sondern bei Zimmertemperatur anhaltend Luft durchgeleitet:

I. Asparaginsaures Baryum.

I.	0,3701 g Substanz gaben	0,2136 g BaSO_4
II.	(Luft durchgeleitet) 0,3045 g Substanz gaben	0,1775 g BaSO_4
	Ba :	Gefunden :
		Berechnet :
	Salz I	33,97 %
	» II	34,31 %
		34,22 %

II. Glutaminsaures Baryum.

I.	0,4564 g Substanz gaben	0,2479 g BaSO_4
II.	0,3417 »	0,1864 »
III.	0,3663 »	0,1963 »
IV.	(Luft durchgeleitet) 0,3572 g Substanz gaben	0,1967 g BaSO_4
	Ba :	Gefunden :
		Berechnet :
	Salz I	31,97 %
	» II	32,11 %
	» III	31,54 %
	» IV	31,41 %
		31,98 %

Ich bemerke ausdrücklich, daß außer den mitgeteilten Bestimmungen keine anderen ausgeführt wurden, daß also regelmäßig die entsprechenden sauren Barytsalze rein erhalten wurden.