

Zur Technik der Phosphorwolframsäurefällungen.

Von
E. Wechsler.

(Aus dem physiologischen Institut in Heidelberg.)

(Der Redaktion zugegangen am 2. Juni 1911.)

Zur Zersetzung der Phosphorwolframsäurefällungen benutzt man gewöhnlich die Einwirkung von Barytwasser bei höherer Temperatur. Diese Umsetzung kann dadurch bedeutend erleichtert werden, daß man den Niederschlag vorher durch Acetonwasser vollständig oder teilweise in Lösung bringt und erst dann mit Barytwasser versetzt. Dies Verfahren hat den Vorteil, daß die Umsetzung keine höhere Temperatur erfordert, und ist schon seit mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium in Gebrauch.¹⁾ Nun ist die Löslichkeit der verschiedenen hier in Betracht kommenden Phosphorwolframate in Acetonwasser eine sehr verschiedene. In einzelnen Fällen ist es erforderlich, daß man den Niederschlag mit Acetonwasser und gepulvertem Ätzbaryt in einer großen Reibschale zerreibt, um eine völlige Umsetzung zu erzielen, während bei anderen Niederschlägen der Zusatz einer geringen Menge Aceton zu der in Wasser suspendierten Fällung genügt, um eine leicht filtrierbare Lösung zu erhalten, aus der die Phosphorwolframsäure durch Zusatz von Barytwasser herausgefällt wird. Für die praktische Verwendung dieses Verfahrens war es nötig, das Verhalten der verschiedenen Phosphorwolframate zu Acetonlösungen etwas genauer zu kennen und ich habe daher einige Versuche in dieser Hinsicht ausgeführt. Aus verschiedenen Gründen konnten freilich noch keine genauen Zahlen für die Löslichkeit ermittelt werden, doch dürften schon die bis jetzt erhaltenen ein gewisses praktisches Interesse beanspruchen.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Substanzen: Albumosen, Arginin, Histidin, Lysin, Guanidin, Methylguanidin, Kreatinin, Phenylalanin, Guanin und Adenin.

¹⁾ cf. Diese Zeitschrift, Bd. 68, S. 165.

Die «Protalbumose» und «Deuteroalbumose» wurden nach dem Verfahren von Folin¹⁾ aus Wittepepton dargestellt und es zeigt sich, daß die Fällungen sich gegenüber dem Acetonwasser verschieden verhielten, je nachdem sie bei Gegenwart von Säure oder aus der nicht angesäuerten Lösung ausgefällt waren. Die Art der Ausfällung ist in der unten angeführten Tabelle angegeben. Wenn die Fällungen der Diamidosäuren ohne Säurezusatz gemacht wurden, ergab sich, daß eine leicht lösliche Phosphorwolframsäureverbindung neben einer schwerlöslichen entstand; in diesem Fall untersuchte ich ausschließlich den in Wasser schwerlöslichen Teil. Übrigens ist bekannt, daß auch anorganische Basen sich in mehreren Mengenverhältnissen mit Phosphorwolframsäure verbinden können.

Die Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Phosphorwolframate ist noch wenig bekannt. Gulewitsch²⁾ hat die betreffende Argininverbindung untersucht, Barber, der weitere Salze analysiert hat, glaubte die von Gulewitsch angewandte Methode beanstanden zu sollen.³⁾ Ich habe infolge dessen den Stickstoffgehalt des Argininphosphorwolframats noch einmal nachgeprüft und habe hierbei Zahlen erhalten, welche mit denen von Gulewitsch übereinstimmen.

Die Substanzen wurden im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die beim Rechtsarginin erhaltenen Zahlen sind folgende:

1. 0,5358 g	erfordern	10,2 ccm	n_{10} -Oxalsäure	d. i.	2,64%
0,3788 »	»	7,5 »	»	»	2,70%
Berechnet für $(C_6H_{14}N_4O_2)_3 \cdot 2 H_3PO_4 \cdot 24 WO_3 + 10 H_2O$:					2,59%

Außerdem untersuchte ich noch das Phosphorwolframat des Histidins mit Hilfe der von Barber angegebenen Modifikation des Sprengerschen Verfahrens. Hierbei ergaben sich für WO_3 und N Werte, welche eine analoge Zusammensetzung des Arginin- und Histidinphosphorwolframats annehmen lassen, nur mit dem Unterschiede, daß das letztere kein Krystallwasser enthält.

¹⁾ Folin, Diese Zeitschrift, Bd. 25, S. 152.

²⁾ Gulewitsch, Diese Zeitschrift, Bd. 27, S. 178.

³⁾ Monatshefte der Chemie, Bd. 27, 1906, S. 388.

Die beim Histidinphosphorwolframat erhaltenen Analysenzahlen waren folgende:

Präp. I: 0,3164 g erfordern 4,9 ccm n_{10} -Oxalsäure d. i. 2,08 % N.

0,4620 „ „ 6,8 „ „ „ 2,06 % N.

2,4800 g Substanz geben 2,1428 g WO_3 d. i. 86,4 % WO_3 .

Präp. II: 0,5519 g erfordern 7,9 ccm n_{10} -Oxalsäure d. i. 2,00 % N.

3,0522 g Substanz geben 2,7406 g WO_3 d. i. 89,8 % WO_3 .

Berechnet für

Gefunden:



N 2,02 %

2,08 2,06 2,00 %

WO_3 89,3 %

86,4 89,8 %

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, daß gewogene Mengen der über Schwefelsäure getrockneten Fällungen mit einer abgemessenen Menge des Lösungsmittels — 4 Volumen Aceton auf 3 Volumina Wasser — eine Stunde mit der Maschine geschüttelt wurden. Der ungelöste Rückstand wurde auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen. Die Filtration wurde unmittelbar nach dem Schütteln vorgenommen.

Zu den Versuchen mit Proto- und Deuteroalbumose ist noch folgendes zu bemerken. Wenn die Fällung der Protalbumose bei Abwesenheit von freier Säure aus wässriger Lösung vorgenommen wurde, so entstand ein gelatinöser leicht in Wasser löslicher Niederschlag, der im Exsikkator zur Staubtrockne gebracht, in Acetonwasser sehr wenig löslich war. Anders verhielt sich der aus saurer Lösung gefällte Niederschlag; derselbe hatte keine schleimige Beschaffenheit und löste sich viel leichter in Acetonwasser. Deshalb wurden auch die beiden anderen Albumosen aus stark schwefelsaurer Lösung gefällt.

Während Deutero- und Heteroalbumose klare Filtrate von den in Aceton ungelösten Rückständen ergaben, war das der Protalbumose leicht getrübt.

Durch Zusatz von wenig Wasser zu den Acetonlösungen der Phosphorwolframate ließen sich die Verbindungen der Albumosen in sichtlich reinerer Form wieder ausfällen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. Beim Methylguanidin und beim Phenyl-

alanin erwies sich die Bestimmung der Löslichkeit als unausführbar, weil die Lösung eine milchige Beschaffenheit hatte. Das inaktive Phenylalanin fiel, nach der Vorschrift von E. Schulze und Winterstein¹⁾ gefällt, zunächst als schwerflüssiges Öl aus, welches an der Luft rasch krystallinisch ertarrte, aber mit Acetonwasser wieder eine ölige Beschaffenheit annahm.

Phosphorwolframate.

Löslichkeit in Acetonwasser (4 Vol Aceton: 3 V. H₂O).

	Substanz	Fällungsbedingung	Dauer des Schüttelns	Prozente (Mittel aus 2 Bestimmungen)
1.	Protalbumose	aus wässer. Lösung ohne Säurezusatz	1 Stunde	0,67
2.	"	bei Gegenwart von Säure gefällt	1 "	6,76
3.	Deuteroalbumose	Desgl.	1 "	2,94
4.	Heteroalbumose	"	1 "	2,24
5.	Seidenpepton	"	1 "	Die spärliche Fällung besteht zum größten Teil aus einem leicht löslichen Produkt.
6.	d-Arginin	wässrige Lösung ohne Säurezusatz	1/4 Stunde	120—130
7.	dl-Arginin	Desgl.	1/4 "	120—130
8.	l-Histidin	"	1/4 "	160
9.	d-Lysin	"	1/4 "	140
10.	Guanidin	"	1 Stunde	22,80
11.	Methylguanidin	"	1 "	Bestimmung unausführbar
12.	Kreatinin	"	1 "	13,34
13.	Guanin *)	bei Gegenwart von Säure gefällt	1 "	7,21
14.	Adenin	Desgl.	1 "	10,50
15.	Phenylalanin	"	—	Bestimmung unausführbar.

*) Das Phosphorwolframat ist ziegelrot gefärbt. jenes der Harnsäure nach Hammarsten. Lehrb. d. Phys. Chemie, 1910, 7. Aufl., schokoladebraun.

¹⁾ Schulze und Winterstein, Diese Zeitschr., Bd. 33, S. 574 (1901).

Gegenüber frischen PWS-Fällungen von Albumosen erweist sich das Lösungsvermögen des Acetonwassers bedeutend höher als beim Arbeiten mit den getrockneten Niederschlägen.

Dies ergab sich aus 2 weiteren Versuchen, zu welchen der durch Zinksulfat aussalzbarer Anteil des käuflichen Liebigschen Fleischpeptons verwendet und von einer Trennung in einzelne Albumosen abgesehen wurde. Das genannte Präparat wird von der Liebig-Company aus Fleisch durch Erhitzen unter Druck hergestellt und kommt unter der Bezeichnung «Albumosenpräparat» in den Handel. Eine ca. 5%ige Lösung hiervon wurde zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert, die klare gelbe Lösung nach Böhmer¹⁾ mit Zinksulfat ausgesalzen.

Die Entfernung des Zinks aus dem Niederschlag läßt sich durch Abscheidung als Zinkcarbonat, noch einfacher jedoch mittels Dialyse ausführen.

Aus einer so dargestellten Lösung von bekanntem Albumosengehalt kann man mit Phosphorwolframsäure die Albumosen nahezu quantitativ fällen, was sich aus der N-Bestimmung im Filtrat ergab. Die Fällung wurde mit 4-volumprozentiger Schwefelsäure ausgewaschen, in feuchtem Zustande mit einem Überschuß von Acetonwasser geschüttelt und durch die Stickstoffbestimmung im erhaltenen klaren Filtrate die Menge der in Lösung gegangenen Albumosen bestimmt.

Versuch 1.

Konzentration der Albumosenlösung	Verwendete PWS-Menge	Behandlung der Fällung	Nicht durch PWS-fällbarer Anteil	In Acetonwasser gingen in Lösung
0,81 g in 100 ccm Wasser (enthaltend 4 Vol % H_2SO_4)	8 g in 16 ccm Wasser	Filtration nach 24 Stunden Auswaschen mit 4 volumprozentiger H_2SO_4	0,0437 g Albumosen = 5 %	0,568 g Albumosen = 69,5 % als PWS-Verbindung
Albumosen = $N \times 6,25$	—	—	—	Acetonwassermenge = 106,7 ccm

Im ersten Versuche war die Albumosenlösung durch die Abscheidung des Zinks mit konzentrierter Sodalösung reich an Neutralsalzen, die zum zweiten Versuche verwendete Lösung infolge der Dialyse salzarm.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 34, S. 562.

Versuch 2.

Konzentration der Albumosenlösung	Verwendete PWS-Menge	Behandlung der Fällung	Nicht durch PWS fällbarer Anteil	In Acetonwasser gingen in Lösung
0,84 g in 100ccm Wasser enthaltend 4 Vol % H_2SO_4 Albumosen = $N \times 6.25$	8,4 g in 17 ccm Wasser	wie in Versuch 1	0,026 g Albumosen = 3%	0,65 g Albumosen = 77,3% als PWS-Verbindung Verwendete Acetonwassermenge = 137,4 ccm

Im Durchschnitt ließen sich 73,4% der verwendeten Albumosenmenge im Acetonwasser nachweisen, das jedenfalls im Überschuß verwendet worden war.

Alle diese Versuche erweisen zur Genüge, daß das Acetonverfahren bei der Verarbeitung der Phosphorwolframsäurefällungen erhebliche Dienste leisten kann.