

Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

XIII. Mitteilung.

Über die Fällbarkeit einiger stickstoffhaltigen Extraktivstoffe durch Phosphorwolframsäure und Quecksilberoxydsalze.

Von

S. Demjanowski, stud. med.

(Aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.

(Der Redaktion zugegangen am 8. Juli 1912.)

Da es in der Literatur an Angaben über den Empfindlichkeitsgrad der Quecksilberoxydsalze als Reagenzien zur Fällung des Kreatinins fast ganz fehlt und keine genauen Hinweise auf die Fällbarkeit des Carnosins und des Methylguanidins durch Phosphorwolframsäure und Quecksilberoxydsalze vorhanden sind, so unternahm ich auf Herrn Prof. Dr. Wl. Gulewitschs Vorschlag hin und unter seiner unmittelbaren Leitung die Erforschung dieser Reaktionen.

Als Fällungsmittel benutzte ich vier Quecksilberoxydsalze (Sublimat, das essigsäure, schwefelsäure und salpetersäure Quecksilberoxyd) und Phosphorwolframsäure. Die Lösungen dieser Reagenzien wurden folgendermaßen bereitet:

Sublimat, eine bei Zimmertemperatur gesättigte wässrige Lösung.

Quecksilberoxydacetat, eine wässrige Lösung.

Quecksilberoxydsulfat, eine Lösung von 25 g Salz in 250 ccm Wasser; das Wasser wurde zum Quecksilberoxydsulfat in kleinen Portionen zugegeben und das ausgefallene basische Quecksilbersalz abfiltriert.

Quecksilberoxydsulfat in 5%iger Schwefelsäure, die Lösung wurde wie die vorige, nur mit dem Unterschied hergestellt, daß anstatt Wasser 5%ige Schwefelsäure benutzt wurde.

Quecksilberoxydnitrat, die wässrige Lösung wurde ebenso wie die von Quecksilberoxydsulfat bereitet.

Phosphorwolframsäure (PwS), eine 2,5%ige und 25%ige wässrige Lösung der nach Drechsel¹⁾ bereiteten Säure.

Als Versuchssubstanzen wurden drei Verbindungen genommen:

Freies Kreatinin, welches ich nach Folins Verfahren dargestellt habe; die Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1292 g Substanz gaben 41,55 ccm Stickstoff bei 17° und 761,5 mm Bar.

| | |
|------------|------------------------------|
| Gefunden: | Berechnet für $C_4H_7N_3O$: |
| N = 37,11% | 37,17% |

Freies Carnosin, von Prof. Dr. Wl. Gulewitsch aus Liebigschem Fleischextrakt gewonnen; $[\alpha]_{546}^{20} = +25,0^\circ$ bei $c = 13,004\%$. Für die Überlassung eines Teiles dieses Präparates zu meiner Untersuchung spreche ich Herrn Prof. Dr. Wl. Gulewitsch auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Methylguanidinnitrat, von mir aus Kreatin durch Oxydation mittels Quecksilberoxyd erhalten. Die Identität dieses Präparates mit Methylguanidinnitrat wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (150°) und die von Herrn Prof. Dr. Wl. Gulewitsch in liebenswürdiger Weise ausgeführte krystallographische Untersuchung festgestellt.

Zum Fällern nahm ich immer je 5 ccm der Lösung der zu untersuchenden Substanz und gab das Reagens tropfenweise zu. Bei der Prüfung der Löslichkeit der Niederschläge dekantierete ich zuerst die sämtliche Flüssigkeit und gab dann das Reagens zu.

Die Resultate meiner Untersuchungen führten mich zu folgenden Schlüssen.

Für das Kreatinin erwies sich als bestes Fällungsmittel die Phosphorwolframsäure, sowohl die 2,5%ige als die 25%ige. Beide Lösungen bewirken eine Fällung bei einer Verdünnung der Substanz von 1:25000, wobei mit der 2,5%igen Säurelösung der Niederschlag sich erst nach längerem Stehen bildet.

¹⁾ F. Hoppe-Seyler's Handb. d. path. u. phys.-chem. Analyse, 1909, S. 787.

Nach Fr. Hofmeisters¹⁾ Beobachtungen gibt eine Lösung Kreatinin 1 : 12000 mit Phosphorwolframsäure nach 24 Stunden einen krystallinischen Niederschlag. Sublimat gibt nach meiner Erfahrung eine Fällung mit Kreatininlösungen von ungefähr derselben Verdünnung (1 : 3000), wie bei Fr. Hofmeister (l. c.) angegeben ist (weniger als 1 : 2000). Die übrigen Quecksilberoxydsalze bewirken keine Fällung, selbst bei 1% Kreatiningehalt in der Lösung.

Carnosin wird sehr gut von Quecksilberoxydsulfat in 5%iger Schwefelsäure und Quecksilberoxydnitrat gefällt, wobei bei der Anwendung des ersten dieser Reagenzien die Fällung rascher vor sich geht. Sublimat bewirkt eine Fällung bei einer Verdünnung von 1 : 2000, doch nur bei längerem Stehen (8 bis 10 St.). 2,5%ige Phosphorwolframsäure fällt Carnosin bei einer Verdünnung von 1 : 9000, wobei der Niederschlag nach 24 Stunden entsteht; in demselben Zeitraum wird es von 25%iger PwS in einer Lösung 1 : 20000 gefällt.

Methylguanidinnitrat gibt mit Quecksilberoxydacetat und Quecksilberoxydnitrat einen schneeweißen deutlich krystallinischen Niederschlag. Die wässrige Lösung von Quecksilberoxydsulfat, sowie die mit 5%iger Schwefelsäure bereitete erzeugen nur eine Trübung: einen deutlichen Niederschlag, wie ich ihn mit denselben Reagenzien sogar in viel schwächeren Carnosinlösungen erhielt, habe ich nicht beobachtet. Sublimat ist zum Fällen des Methylguanidins ganz ungeeignet. 2,5%ige PwS fällt das Methylguanidinnitrat noch aus einer Lösung der Substanz 1 : 6000, 25%ige PwS erzeugt einen Niederschlag selbst in einer Lösung der Substanz 1 : 9000.

Die Resultate meiner Versuche sind in den 3 untenstehenden Tabellen zusammengestellt. Die 1. Tabelle enthält die Angaben über das freie Kreatinin, die 2. über das freie Carnosin, die 3. über das Methylguanidinnitrat. Selbstverständlich haben die angeführten Zahlen nur eine annähernde Bedeutung, da nicht nur die Herstellungsart der Reagenzien, sondern auch die Technik des Fällens selbst auf die Fällbarkeit einen Einfluß ausübt.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 5, S. 72.

Tabelle 1.
Freies Kreatinin.

| Reagens | Aussehen des Niederschlags und Bedingungen, unter denen er sich bildet | Mikroskopische Eigenschaften des Niederschlags | Konzentrationsgrad in ‰, bei welchem eine Trübung oder ein Niederschlag | | Zeitraum, in welchem der Niederschlag oder Trübung entsteht |
|--|--|--|---|-------------------------------|---|
| | | | noch erhalten wird | nicht mehr erhalten wird | |
| HgCl ₂ | weiß, amorph; löst sich nicht in einem großen Überschuß des Reagenten; beim Stehen allmählicher Übergang in den kristallinen Zustand | gut ausgebildete Prismen, stellenweise in hübsche sternförmige Drusen geordnet. Feine, zu Kugeln vereinigte Nadelchen (1 : 3000) | ¹ / ₃₀ | ¹ / ₄₀ | ¹ / ₃₀ nach 1 Std. ¹ / ₂₅ — ¹ / ₃₀ nach 4—5 Std. |
| Hg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | kein Niederschlag | | — | 1 | |
| HgSO ₄ | > > | | — | 1 | |
| HgSO ₄ in 5 ‰ H ₂ SO ₄ | > > | | — | 1 | — |
| Hg(NO ₃) ₂ | > > | | — | 1 | |
| 2,5 ‰ PWS | weiß, amorph bis 1 : 1000; bei weiterer Verdünnung kristallinisch | kurze, dicke, polyedrische Prismen; in einer geringen Anzahl rhomboidale Tafeln mit abgestumpften Winkeln | ¹ / ₂₅₀ | ¹ / ₃₀₀ | ¹ / ₂₀₀ nach 5—6 Std. ¹ / ₂₅₀ nach 24 Std. |
| 25 ‰ PWS | amorph bis 1 : 3000, bei größerer Verdünnung kristallinisch | Krystalle wie im vorhergehenden Fall | ¹ / ₂₅₀ | ¹ / ₃₀₀ | ¹ / ₂₀₀ nach 5—6 Std. ¹ / ₂₅₀ nach 24 Std. |

Tabelle 2.
Freies Carnosin.

| Reagens | Aussehen des Niederschlags und Bedingungen, unter denen er sich bildet | Mikroskopische Eigenschaften des Niederschlags | Konzentrationsgrad in ‰, bei welchem eine Trübung oder ein Niederschlag | | Zeitraum, in welchem der Niederschlag oder Trübung entsteht |
|--|---|---|---|--------------------------|---|
| | | | noch erhalten wird | nicht mehr erhalten wird | |
| HgCl ₂ | weiß, flockig, locker, amorph; in einem großen Überschuß des Reagenten etwas löslich | amorph | 1/20 | 1/30 | 1/20 über Nacht |
| Hg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | kein Niederschlag | | — | — | — |
| HgSO ₄ | weiß, locker, flockig, amorph. Ein Überschuß des Reagenten fördert das Ausfallen. Ein großer Überschuß löst den Niederschlag nicht; vollständige Auflösung in der Schwefelsäure | amorph | 1/1000 | 1/2000 | 1/200—1/300 nach 4—5 Std. 1/750—1/1000 nach 10 Std. |
| HgSO ₄ in 5 ‰ H ₂ SO ₄ | weiß, flockig, locker, amorph. In einem großen Überschuß des Reagenten löst er sich vollständig auf. Bei großer Verdünnung (1:30000) gallertartig | amorph | 1/1000 | 1/2000 ¹⁾ | 1/200—1/300 nach 2—3 Std. 1/750—1/1000 nach 5 Std. |
| Hg(NO ₃) ₂ | gallertartig, weiß, amorph. Ein großer Überschuß des Reagenten löst den Niederschlag nicht, sondern fördert das Ausfallen. Bei großer Verdünnung (1:13500) locker, flockig | amorph | 1/1000 | 1/2000 | 1/135 nach 2 Std. 1/200 nach 4 Std. 1/300—1/1000 nach 10 Std. |
| 2,5 ‰ PWS | weiß, beim Stehen krystallinisch; bildet sich langsam; löst sich nicht im Überschuß des Reagenten | kleine, zu Kugeln, Garben, Bürsten vereinigte Nadelchen | 1/90 | 1/120 | 1/90 nach 24 Std. |
| 25 ‰ PWS | ebenso wie bei der Einwirkung von 2,5 ‰ PWS; bildet sich rasch. Bei großer Verdünnung körnig (1:20000) | dasselbe wie mit 2,5 ‰ PWS | 1/200 | 1/300 | 1/125 nach 5 Std. 1/200 nach 10 Std. |

¹⁾ Es fällt das gelbe pulverförmige basische Quecksilbersulfat aus.

Tabelle 3.
Methylguanidinnitrat.

| Reagens | Aussehen des Niederschlages und Bedingungen, unter denen er sich bildet | Mikroskopische Eigenschaften des Niederschlages | Konzentrationsgrad in ‰, bei welchem eine Trübung oder ein Niederschlag | | Zeitraum, in welchem der Niederschlag oder Trübung entsteht |
|--|---|---|---|--------------------------|---|
| | | | noch erhalten wird | nicht mehr erhalten wird | |
| HgCl ₂ | kein Niederschlag | | — | 5 | — |
| Hg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | schneeweiß, kristallinisch. In einem großen Überschuß des Reagenten etwas löslich | Nadeln, Keile, Prismen sargdeckelförmig | 3 | 2 | 5 nach 2 Std. 3 über Nacht |
| HgSO ₄ | Trübung; in einem Überschuß des Reagenten unlöslich | keine Krystalle | 1 | 1/2 | — |
| HgSO ₄ in H ₂ SO ₄ | Trübung; ein Überschuß des Reagenten löst sie merklich, doch bleibt eine leichte Trübung immer zurück | keine Krystalle | 1/2 | 1/3 ¹⁾ | 1/2 eine Trübung nach 24 Std. |
| Hg(NO ₃) ₂ | schneeweiß, kristallinisch | Prismen, meißelförmig geschnitten | 3 | 2 | 5 nach 2 Std. 3 nach 48 Std. |
| 2,5 ‰ PWS | weiß, feinkristallinisch | feine lange Prismen und rhomboidale Tafeln | 1/60 | 1/90 | 1/60 nach 1 Std. 1/90 nach 12 Std. |
| 25 ‰ PWS | ein ebensolcher Niederschlag wie im vorhergehenden Fall | | 1/90 | 1/100 | 1/60 nach 1 Std. 1/90 nach 12 Std. |

¹⁾ Bei großer Verdünnung fällt das gelbe basische Quecksilbersulfat als feines Pulver aus.