

Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze.

I. Mitteilung.

Von

P. Pfeiffer und J. v. Modelski.

(Der Redaktion zugegangen am 18. September 1911.)

Das Verhalten der Eiweißkörper gegen Neutralsalze (Alkali- und Erdalkalisalze) ist außerordentlich mannigfaltig. So werden bekanntlich die Eiweißkörper ganz allgemein durch konzentrierte Lösungen von Salzen, wie Ammonsulfat und Kochsalz, aus ihren wässerigen Lösungen gefällt, andererseits lassen sich bestimmte Eiweißkörper, wie die Globuline, nur auf Zusatz gewisser Mengen von Neutralsalzen in Wasser lösen. Ferner sei daran erinnert, daß Alkohol vielfach aus wässerigen Eiweißlösungen, die alkohol-lösliche Salze enthalten, stark salzhaltige Eiweißkörper ausfällt, daß ferner die physikalisch-chemische Wirkung von Säuren auf Eiweißkörper durch die Gegenwart von Neutralsalzen gehemmt resp. aufgehoben wird.

Von den einzelnen Forschern, die sich mit den Problemen der Neutralsalzwirkungen befaßt haben, sind nun ganz verschiedenartige Theorien über die Ursachen der beobachteten Erscheinungen aufgestellt worden. Während die einen versuchen, die Neutralsalzwirkungen nach Möglichkeit mit der kolloidalen Natur der Eiweißkörper in Beziehung zu bringen, betonen andere wiederum stärker den reinen Chemismus der Vorgänge und ziehen die Bildung von Verbindungen zwischen Salzen und Eiweißkörpern resp. die Bildung von Solvaten zur Deutung der Salzwirkungen heran.

Wir hofften nun dadurch in der Aufklärung der Neutralsalzwirkungen einen Schritt vorwärts zu kommen, daß wir statt der Eiweißkörper selbst die Aminosäuren und Polypeptide, aus denen sich ja die ersteren aufbauen, in ihrem Verhalten gegen

Alkali- und Erdalkalisalze studierten; wir erwarteten, hier relativ einfache Verhältnisse anzutreffen, indem die Aminosäuren und Polypeptide chemisch einheitliche Verbindungen darstellen, die, abgesehen von einigen komplizierteren Polypeptiden, keinen kolloidalen Charakter besitzen. Jedenfalls mußte eine derartige Untersuchung zeigen, inwieweit das Verhalten der Eiweißkörper gegen Neutralsalze durch die chemische (amphotere) Natur der ersteren bedingt wird.

Das bisherige Hauptergebnis unserer Arbeit können wir folgendermaßen zusammenfassen.

Die Aminosäuren und Polypeptide geben mit Neutralsalzen gut krystallisierte, chemisch einheitliche Verbindungen, die nach stöchiometrisch einfachen Verhältnissen zusammengesetzt sind; diese Verbindungen existieren auch in wässriger Lösung.

Durch die hiermit nachgewiesene Existenz von Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide erfährt die chemische Deutung mancher Erscheinungen auf dem Gebiete der sog. Neutralsalzwirkungen, speziell bei Eiweißkörpern, eine sichere experimentelle Grundlage.

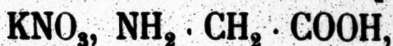
1. Darstellung und Eigenschaften der Additionsprodukte.

Zur Darstellung der Salzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Am einfachsten läßt man die wässrige Lösung der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur langsam an freier Luft verdunsten oder dampft sie auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Hierbei ist es zweckmäßig, der wässrigen Lösung einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen, da sonst leicht Körper mit einem zu niedrigen Atomverhältnis von Metall zu negativem Rest entstehen. Die Rohprodukte lassen sich meist durch Umkrystallisieren aus essigsäurehaltigem Wasser reinigen.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung der gesuchten Additionsprodukte besteht darin, daß man die wässrige Lösung der Komponenten mit Alkohol versetzt und dann im geschlossenen Gefäß der freiwilligen Krystallisation überläßt. Es sind so einige

Salzverbindungen in gut krystallisierter und sehr reiner Form erhalten worden.

Am eingehendsten haben wir bisher die Verbindungen des Glykokolls untersucht. Angaben über hierhergehörige Verbindungen liegen nur aus den Jahren 1841 und 1846 vor. Boussingault¹⁾ beschreibt 1841 den Körper



Horsford²⁾ 1846 Additionsprodukte von Chlorkalium und Chlorbaryum an Glykokoll.

Wir haben uns nun vergebens bemüht, Verbindungen der Alkalisalze KCl und KNO₃ mit Glykokoll zu erhalten. Aus der wässerigen Lösung von Chlorkalium und Glykokoll resp. Kaliumnitrat und Glykokoll krystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur einfach die Komponenten nebeneinander resp. hintereinander aus, in Übereinstimmung damit, daß das Löslichkeitsdiagramm für Glykokoll und Chlorkalium in Wasser bei 20° nur einen Knickpunkt aufweist, der einer an beiden Komponenten gesättigten Lösung entspricht (0,54 g KCl + 0,36 g Glykokoll in 2 ccm Flüssigkeit).

Eine Chlorbaryumverbindung des Glykokolls existiert in der Tat, sie besitzt nach zahlreichen Analysen verschiedener von uns dargestellter Substanzproben die Formel: BaCl₂, 2 NH₂ · CH₂ · COOH, H₂O. Horsford hat von seiner Substanz leider nur eine Baryumbestimmung ausgeführt (vor allem keine Cl- und H₂O-Bestimmung); seine Analyse ergibt unter Benutzung der heutigen Atomgewichte 33,60% Ba. Ein solcher Baryumgehalt ist aber für obige Formel viel zu niedrig; dieselbe verlangt 36,50% Ba. Wahrscheinlich enthielt die Horsfordsche Verbindung freies Glykokoll (ca. 1/2 Mol.) beigemengt.

Von den Salzen zweiwertiger Metalle haben wir bisher die Halogenide:

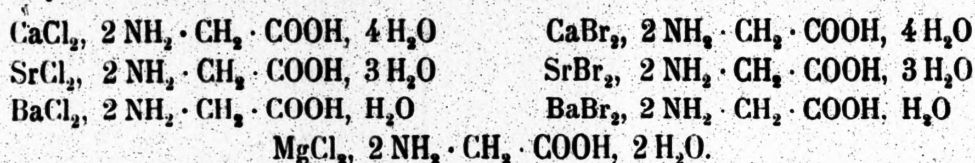


mit Glykokoll zu vereinigen versucht. Es wurde folgendes festgestellt:

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 39, S. 310 (1841).

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. 60, S. 1 (1846).

Von sämtlichen sieben Halogeniden leiten sich Glykokollverbindungen ab, die auf ein Molekül Halogenid zwei Moleküle Glykokoll enthalten; es kommen ihnen die folgenden Formeln zu:



Diese Körper, die durch Verdunsten der gemeinschaftlichen wässerigen Lösung ihrer Komponenten entstehen und sich aus essigsäurehaltigem Wasser leicht umkrystallisieren lassen, sind gut krystallisiert und durchaus luftbeständig; auch die Calciumverbindungen zerfließen an der Luft nicht. Beim Erhitzen geben sie¹⁾ ihren Wassergehalt vollständig ab, wobei die reinen wasserfreien Additionsprodukte resultieren.

Chlorcalcium vermag außer der Verbindung



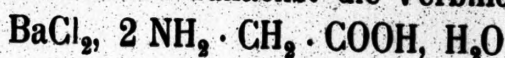
noch zwei weitere Additionsprodukte mit Glykokoll zu geben. So läßt sich durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium und Glykokoll, die einen großen Überschuß von Glykokoll enthält, eine in Blättchen krystallisierte Verbindung isolieren, in der auf 1 Mol. Chlorcalcium nur 1 Mol. Glykokoll kommt. Ferner entsteht durch Fällung einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium und Glykokoll mit Alkohol unter bestimmten Bedingungen ein tafelförmig krystallisiertes Salz der Formel: $\text{CaCl}_2, 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Alle Versuche aber, ein zweites Additionsprodukt von Chlorbaryum und Glykokoll zu erhalten, verliefen negativ.²⁾ Die oben erwähnte Verbindung $\text{BaCl}_2, 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$ entsteht in schön ausgebildeten Krystallen, wenn man die beiden Komponenten Chlorbaryum und Glykokoll im molekularen Verhältnis 1 : 2 in Wasser löst und dann die Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Führt man nun derartige Krystallisationsversuche mit einem Überschuß der einen oder der anderen der beiden Komponenten durch, so krystallisiert, je nach den angewandten Mengenverhältnissen, entweder zuerst

¹⁾ Mit Ausnahme der Mg-Verbindung.

²⁾ Die übrigen Salze wurden in dieser Richtung nicht untersucht.

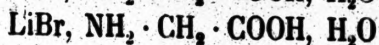
die Verbindung $\text{BaCl}_2, 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$ oder aber zuerst reines Glykokoll resp. Chlorbaryum aus. Eine neue Verbindung bildet sich so nicht; ebensowenig wird eine solche durch Fällern wässriger Lösungen von Chlorbaryum und Glykokoll mit Alkohol erhalten. Aus einer wässrigen Lösung von 2 Mol. Glykokoll auf 1 Mol. Chlorbaryum scheidet sich auf Zusatz von Alkohol die Verbindung: $\text{BaCl}_2, 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$ in schönen durchsichtigen, prismatischen Nadeln ab; aus einer Lösung, die einen Überschuß an Glykokoll enthält, fällt Alkohol primär Glykokoll aus, dann die obige Verbindung; haben wir aber in der wässrigen Lösung einen gewissen Überschuß an Chlorbaryum (2 g $\text{BaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 0,5 g Glykokoll), so bringt vorsichtiger Alkoholzusatz zunächst die Verbindung



zur Abscheidung; aus der Mutterlauge krystallisiert dann auf größeren Alkoholzusatz Chlorbaryum aus.

Die Aufnahme eines vollständigen Löslichkeitsdiagramms von Chlorbaryum und Glykokoll in Wasser bei 20° gab ebenfalls keine Anhaltspunkte für die Existenz einer zweiten Verbindung zwischen den beiden Komponenten. Es wurde eine Kurve mit zwei Knickpunkten erhalten; der eine (0,74 g $\text{BaCl}_2 + 0,11$ g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in 2 ccm Flüssigkeit) bezieht sich auf die Löslichkeit von $\text{BaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2, 2 \text{Gl.}, \text{H}_2\text{O}$, der andere (0,32 g $\text{BaCl}_2 + 0,52$ g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in 2 ccm Flüssigkeit) auf die Löslichkeit von $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{BaCl}_2, 2 \text{Gl.}, \text{H}_2\text{O}$.

Von Halogeniden einwertiger Metalle ließen sich relativ leicht Lithiumchlorid und Lithiumbromid mit Glykokoll vereinigen; es konnten die folgenden vier Salze in reinem Zustand isoliert werden:



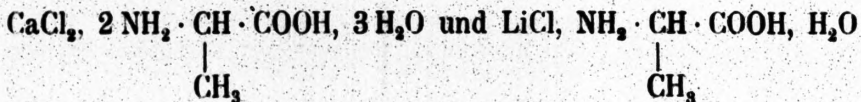
so daß hier zwei verschiedene Verbindungstypen auftreten. Die beiden Additionsprodukte, welche die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthalten, krystallisieren in farblosen, durchsichtigen Nadeln, die beiden komplizierter zusammengesetzten Salze in schönen, farblosen, durchsichtigen Tafeln.

Daß auch Neutralsalze dreiwertiger Metalle Glykokoll zu

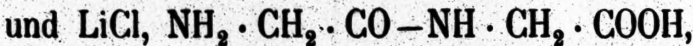
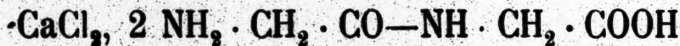
addieren vermögen, zeigt die Existenz einer Verbindung des Lanthanchlorids: $\text{LaCl}_3, 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$.

Es war nun von besonderem Interesse, zu konstatieren, ob außer dem Glykokoll auch sonstige Aminosäuren, vor allem auch Polypeptide die Fähigkeit haben, krystallisierte Additionsprodukte mit Neutralsalzen zu geben.

Das ist in der Tat der Fall. dl-Alanin läßt sich z. B. in die beiden Verbindungen:

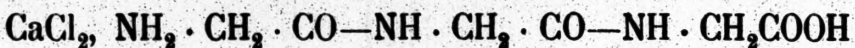


überführen; sie krystallisieren in nadelförmigen Gebilden. Ähnlich zusammengesetzt sind die folgenden beiden Additionsprodukte des Glycylglycins:



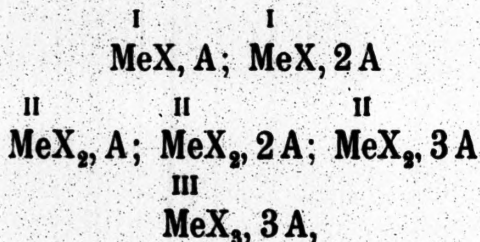
die sich aber bemerkenswerterweise, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Glykokolls und Alanins, aus wässriger Lösung in wasserfreier Form abscheiden.

Ihnen schließt sich noch eine schön krystallisierte Verbindung des Diglycylglycins an, welche nach der Formel:



zusammengesetzt ist, also auf 1 Mol. CaCl_2 nur 1 Mol. Peptid enthält.

Nach diesen Resultaten ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß Aminosäuren und Polypeptide ganz allgemein die Eigenschaft haben, Neutralsalze zu wohl charakterisierten Verbindungen zu addieren. Die bisher isolierten Additionsprodukte lassen sich auf die folgenden 6 Typen zurückführen:

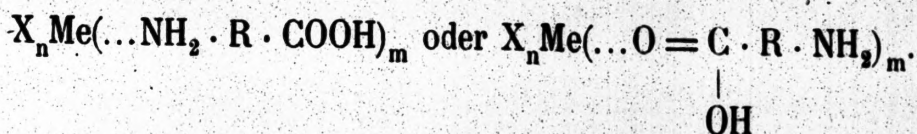


deren Zahl sich bei weiterer Forschung sicherlich noch erheblich vermehren wird.

2. Konstitution der Additionsprodukte.

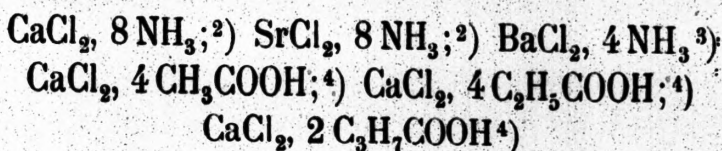
Zur Konstitutionsfrage der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide sei kurz folgendes ausgeführt:

Es liegt zunächst nahe, diese Körper zu den Molekülverbindungen zu rechnen. Dann käme, je nachdem man annimmt, daß die Aminogruppe oder die Carbonylgruppe der Aminosäure resp. des Polypeptids sich koordinativ an das Metallatom anlagert, eine der folgenden beiden Konstitutionsformeln für sie in Betracht:



Nach der ersten Formulierung würden unsere Verbindungen zu den Metallammoniaksalzen gehören, nach der zweiten kämen sie in nahe Beziehung zu den von dem einen von uns¹⁾ in letzter Zeit zur Aufklärung der Halochromieerscheinungen eingehend untersuchten SnCl_4 -Additionsprodukten der Carbonylkörper.

Man kennt nun zwar sowohl Ammoniakverbindungen der Erdalkalisalze, wie auch Vereinigungen der letzteren mit carbonylhaltigen organischen Verbindungen. Es sind z. B. die Additionsprodukte:



beschrieben worden. Aber alle diese Verbindungen werden schon durch geringe Mengen Wasser vollständig zersetzt, indem die Addenden durch H_2O -Moleküle substituiert werden und sich Salzhydrate bilden. So gibt z. B. Menschutkin⁴⁾ an, daß man zur Darstellung der Säureverbindungen des Chlorcalciums aus wasserfreiem Salz und wasserfreier Säure bei Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit arbeiten muß.

¹⁾ Z. B. Ann. d. Ch., Bd. 376 (1910), S. 285; Ann. d. Ch., Bd. 383 (1911), S. 92.

²⁾ H. Rose; Pogg., Bd. 20 (1830), S. 154.

³⁾ Joannis, C. r., Bd. 112 (1891), S. 339.

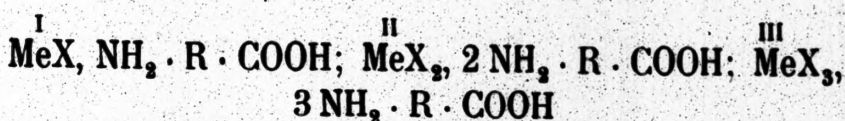
⁴⁾ Ch. C. 1906 II, S. 1716.

Da nun unsere Verbindungen im Gegensatz zu den letzt-erwähnten gerade aus Wasser krystallisieren, also relativ stabile Substanzen (gegen Wasser) darstellen, so wird man sie kaum zu den Molekülverbindungen rechnen können, wenn man nicht die Annahme ad hoc machen will, daß durch die Carboxylgruppe die Metallstickstoffbindung resp. durch die Aminogruppe die Bindung der Carbonylgruppe an das Metallatom stabilisiert wird. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse scheint es mir viel einfacher zu sein, die Existenz unserer Additionsprodukte aus der amphoteren Natur der Aminosäuren und Polypeptide zu erklären.

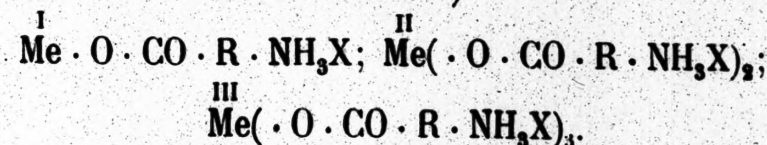
Da Aminosäuren und Polypeptide $R \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ sowohl mit Säuren wie auch mit Basen Salze geben: $R \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_3\text{X} \end{cases}$ und $R \begin{cases} \text{COOMe} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, so erscheint die Existenz von Salzen, bei denen gleichzeitig die basische und die saure Gruppe der amphoteren Substanz abgesättigt sind, ohne weiteres verständlich.¹⁾ Solche Körper, denen im einfachsten Fall die Formel $R \begin{cases} \text{COOMe}^1 \\ \text{NH}_3\text{X}^1 \end{cases}$ zukommt, sind aber empirisch genommen nichts anderes als Verbindungen der Aminosäuren $R \begin{cases} \text{COO} \\ \text{NH}_3 \end{cases}$ resp. $R \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ mit Metallsalzen Me X.

Fassen wir nun die neuen Verbindungen entsprechend diesen Ausführungen als Salze auf, die durch Neutralisation beider salzbildenden Gruppen der Aminosäuren entstehen — wir wollen derartige Verbindungen Amphisalze nennen —, so wird ohne weiteres verständlich, daß sie aus wässriger Lösung krystallisieren, also wasserbeständig sind. Auch harmoniert die Zusammensetzung der meisten unserer Körper mit den einfachst möglichen Formulierungen solcher Amphisalze, indem sich ja die Verbindungen:

¹⁾ Siehe hierzu auch Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, Aufl. III, S. 133.



folgendermaßen schreiben lassen:¹⁾



Nur die Verbindungen $\text{LiCl}, 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}; \text{LiBr}, 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ und $\text{CaCl}_2, 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ scheinen sich auf den ersten Blick nicht als Amphisalze formulieren zu lassen. Daß sich aber auch diese Körper der entwickelten Theorie unterordnen, soll in einer späteren Publikation, in der über experimentelle Untersuchungen zur definitiven Entscheidung der Konstitutionsfrage berichtet wird, gezeigt werden.

3. Löslichkeit der Aminosäuren in Wasser bei Gegenwart von Neutralsalzen.²⁾

Von besonderem Interesse, besonders auch für physiologische Probleme, ist die Beantwortung der Frage, ob Additionsprodukte von Neutralsalzen an Aminosäuren und Polypeptide und die zugehörigen komplexen Ionen auch in wässriger Lösung existieren.

Das ist nun sicherlich der Fall; denn nur unter dieser Voraussetzung ist es leicht verständlich, daß die Löslichkeit der Aminosäuren in Wasser sich in zahlreichen Fällen stark erhöht, wenn man zur Lösung Neutralsalze hinzufügt. Ein gewisser Bruchteil der gelösten Aminosäuremoleküle kommt eben dadurch, daß Metallsalzmoleküle und deren Ionen bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand addiert werden, für die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Bodenkörper und gelöster Aminosäure nicht mehr in Betracht.

Am eingehendsten sind bisher die Löslichkeitsverhältnisse des Glykokolls studiert worden. Die verschiedensten Calcium-, Strontium- und Baryumsalze (Chloride, Bromide, Nitrate, Perchlorate, Acetate usw.) erhöhen die Löslichkeit des Glykokolls in

¹⁾ Sie erscheinen dann im Sinne der Koordinationslehre als typische Einlagerungsverbindungen, indem die Aminosäuremoleküle zwischen das Metallatom und die negativen Reste eingeschoben sind.

²⁾ Nach Untersuchungen von cand. chem. Würgler.

Wasser ganz erheblich, verbinden sich also zum Teil in Lösung mit der Aminosäure zu den Amphisalzen $\text{MeX}_n(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_n$ (zahlreiche sind im festen Zustand darstellbar!), die ihrerseits bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand in komplexe Ionen, etwa $[\text{Me}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_n]^{++}$ und $[\text{X}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_{n/2}]^-$ dissoziiert sind. Die Reihenfolge der negativen Reste der Erdalkalisalze, geordnet nach abnehmender Wirksamkeit, ist folgende: $\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3 \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2$; von den positiven Resten ist Ca bedeutend wirksamer als Sr und Ba.

Auch die meisten Alkalisalze (Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze), geben mehr oder weniger große Löslichkeitszunahmen, schließen sich also in ihrer Wirkung den Erdalkalisalzen an. Auch hier dürfen wir wohl die Löslichkeitserhöhungen auf die Bildung von Amphisalzen und ihren Komplexionen zurückführen. Die Lithiumsalzverbindungen des Glykokolls konnten im festen Zustand isoliert werden (siehe weiter oben).

Neutralsalze können aber nicht nur die Löslichkeit der Aminosäuren erhöhen, sondern in bestimmten Fällen die Löslichkeit der letzteren auch herabsetzen, also «aussalzend» wirken.

So wurde gefunden, daß Chlorkalium in relativ konzentrierter Lösung die Löslichkeit des Glykokolls etwas erniedrigt. Besonders ausgeprägt aber lassen sich aussalzende Wirkungen der Neutralsalze bei den relativ schwer löslichen Aminosäuren Leucin und Phenylalanin konstatieren. Die Erdalkalisalze wirken zwar im allgemeinen auch hier noch etwas löslichkeitserhöhend; dagegen geben die Alkalisalze (Li-, Na-, K-Salze), soweit sie bisher untersucht worden sind, starke Löslichkeitsdepressionen; so wird z. B. die Löslichkeit des Leucins in Wasser durch viel Chlorkalium auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Betrags herabgedrückt.

Während man nun nach obigem die Erhöhung der Löslichkeit der Aminosäuren zweckmäßig durch Bildung von Additionsprodukten zwischen Aminosäure und Metallsalz erklärt, wird man die aussalzende Wirkung der Neutralsalze am einfachsten auf die Bildung von Verbindungen zwischen Metallsalz (resp. dessen Ionen) und Lösungsmittel, also auf die Bildung von Solvaten zurückführen.

Dann ergibt sich aber ohne weiteres die Anschauung, daß die beobachteten Löslichkeitsänderungen immer durch Kombination der Wirkungen zweier sich nebeneinander abspielender Vorgänge zustande kommen: Bildung von Amphisalzen und deren Ionen und Bildung von Solvaten.

Beobachten wir Löslichkeitserhöhung, so überwiegt in ihrer Wirkung die Amphisalzbildung; beobachten wir Löslichkeitserniedrigung, wird also die Aminosäure ausgesalzen, so überwiegt die Wirkung der Solvatbildung.¹⁾

Daß sich auch beide Effekte fast vollständig gegenseitig aufheben können, zeigt das folgende Beispiel: In Konzentrationen, in denen Chlornatrium und Bromkalium die Löslichkeit des Glykokolls schon gut meßbar erhöhen, ist die Wirkung des Chlorkaliums geradezu gleich Null.

4. Erörterung einiger Probleme der Eiweißchemie.

Im vorhergehenden ist gezeigt worden, daß zahlreiche, gut charakterisierte Verbindungen zwischen Neutralsalzen einerseits und Aminosäuren und Polypeptiden andererseits existieren. Man hat nun schon längst in zahlreichen Untersuchungen festgestellt, daß auch die Eiweißkörper sich mehr oder weniger fest mit Salzen verbinden können. Nur sind bis jetzt die Ansichten geteilt, ob wir es hier mit wirklichen, chemischen Verbindungen oder aber mit kolloidalen Oberflächenadsorptionen zu tun haben.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit ist es aber wohl erlaubt, den Schluß zu ziehen, daß zum mindesten ein Teil der beschriebenen Eiweiß-Salz-Komplexe in die Klasse der echten chemischen Verbindungen gehört, da sich ja die Eiweißkörper ihrer Konstitution und ihren Eigenschaften nach eng an die Aminosäuren und vor allem an die Polypeptide anschließen. Jedenfalls ist es nicht mehr angängig, das ganze komplizierte Verhalten der Eiweißkörper gegen Neutralsalze nur als Funktion der kolloidalen Natur der ersteren aufzufassen.

Im einzelnen sei auf folgendes hingewiesen:

¹⁾ Auch bei anderen Neutralsalzwirkungen werden sich wohl die hier skizzierten beiden Vorgänge übereinanderlagern.

Bekanntlich werden aus wässerigen, calciumsalzhaltigen Lösungen der Eiweißkörper auf Zusatz von Alkohol die Calciumsalze in ganz erheblichem Betrage «mitgefällt». Auch nach mehrmaligem Umfällen aus wässriger Lösung mit Alkohol bleiben die Eiweißniederschläge noch stark calciumsalzhaltig. Während nun Kossel¹⁾ für die Ansicht eingetreten ist, daß bei diesen Reaktionen chemische Verbindungen zwischen Eiweißkörper und Salz entstehen, glaubt Simon²⁾ in einer vor wenigen Jahren erschienenen Arbeit die Bildung sogenannter kolloidaler Adsorptionen annehmen zu müssen.

Nach obigem zeigen aber nicht nur Eiweißkörper, sondern auch einfache Aminosäuren die Eigenschaft, bei Alkoholfällungen Salze «mitzureißen». Da nun hier nachweislich echte chemische Verbindungen zwischen Aminosäure und Salz zur Ausscheidung kommen, so werden wohl auch die Eiweißsalzfällungen, entsprechend der Kosselschen Ansicht, zu den chemischen Verbindungen zu rechnen sein.

Unentschieden ist immer noch die Frage, ob in der Knochen substanz eine Verbindung von Calciumsalz³⁾ und Eiweißkörper (Kollagen) oder aber nur ein Gemenge dieser beiden Komponenten vorliegt. Da wir jetzt wissen, daß sich Calciumsalze sehr leicht mit Aminosäuren (Glykokoll; Alanin) und Polypeptiden (Glycylglycin und Diglycylglycin) zu gut charakterisierten chemischen Verbindungen vereinigen, so gewinnt die erstere der beiden Ansichten sehr an Wahrscheinlichkeit. Es bietet sich nunmehr die Möglichkeit auf synthetischem Wege Körper herzustellen, die man als chemische Modelle der Knochensubstanz bezeichnen könnte.

Nach den Erörterungen des vorigen Abschnitts muß angenommen werden, daß in einer wässerigen Lösung, die Neutralsalze und Aminosäuren enthält, die Komponenten zum Teil zu Amphisalzen und deren Komplexionen miteinander vereinigt sind. Wir dürfen daher wohl den Schluß ziehen, daß

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 3, S. 58.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 66, S. 70 (1910).

³⁾ Über den anorganischen Bestandteil der Knochen siehe Th. Gassmann, Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 161 (1910).

in salzhaltigen, wässrigen Eiweißlösungen, z. B. in den Körperflüssigkeiten (den Seren) Verbindungen ganz analoger Art vorhanden sind; dieselben werden sicherlich bei manchen physiologischen Wirkungen der Neutralsalze eine Rolle spielen.

Die Löslichkeit der Globuline in salzhaltigem Wasser hat man meist auf die Bildung von löslichen Verbindungen zwischen Eiweißkörper und Neutralsalz zurückgeführt. Es fehlten aber bisher chemisch-einheitliche Additionsprodukte verwandter Art, die man zur Stütze der Theorie heranziehen konnte. Nachdem solche jetzt in den Verbindungen der Salze mit Aminosäuren und Polypeptiden aufgefunden worden sind und sich gezeigt hat, daß derartige Körper auch in wässriger Lösung existieren, gewinnt die übliche Auffassung sehr an Sicherheit.

Interessant ist die Tatsache, daß nach Galeotti¹⁾ die Löslichkeit von Globulin in wässrigem Magnesiumsulfat mit wachsendem $MgSO_4$ -Gehalt zunimmt, ein Maximum erreicht, um, sobald der $MgSO_4$ -Gehalt der Lösung sich der Sättigung nähert, wieder abzunehmen, indem dann der Prozeß des Aussalzens überwiegt. Ganz Ähnliches haben wir im Verhalten von Leucin, also einem nicht kolloidalen Stoff, gegen wässrige Lösungen von Strontiumchlorid gefunden, indem sich auch hier ein Maximum für die Löslichkeitserhöhung konstatieren läßt und relativ konzentrierte $SrCl_2$ -Lösungen geringe aussalzende Wirkungen zeigen.

Experimenteller Teil.²⁾

1. Di-Glykokoll-Baryumchlorid. $BaCl_2, 2 NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH, H_2O$.

a) Darstellung durch direkte Krystallisation aus wässriger Lösung.

Man löst 2 g Glykokoll und 3 g Chlorbaryum in Wasser (molekulares Verhältnis von Glykokoll zu Chlorbaryum ungefähr 2:1) und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ein (Substanzprobe I) oder läßt sie bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 48, S. 473 (1906).

²⁾ Es wird hier vorläufig nur ein Teil des experimentellen Materials mitgeteilt; der Rest folgt in einer zweiten Abhandlung.

langsam verdunsten (Substanzprobe II). Das so erhaltene Additionsprodukt krystallisiert man aus Wasser um (Substanzprobe III).

Die Verbindung bildet große, farblose, durchsichtige, einheitlich aussehende Krystalle mit rhombischen Begrenzungsflächen. Sie sind luftbeständig; beim Erhitzen auf ca. 100° bleiben sie unverändert; bei 150—180° verlieren sie ihren Wassergehalt, wobei sie gleichmäßig verwittern. Der Rückstand ist nach der Analyse reines $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; er schmilzt beim Erhitzen bis 250° nicht.

In Wasser ist der Körper gut löslich; die wässrige Lösung reagiert neutral; in absolutem Alkohol löst er sich, auch beim Kochen, nur in Spuren.

Analyse.

Substanzprobe I (lufttrockenes Salz):

0,3000 g	Substanz	gaben	0,1868 g	BaSO_4
0,2000 g	»	»	0,1245 g	BaSO_4
0,3000 g	»	»	0,2290 g	AgCl .

Substanzprobe II (lufttrockenes Salz):

0,1975 g	Substanz	gaben	0,1205 g	BaSO_4
0,2000 g	»	»	0,1230 g	BaSO_4
0,4780 g	»	»	0,3590 g	AgCl .

Substanzprobe III (lufttrockenes Salz):

0,3000 g	Substanz	gaben	0,1872 g	BaSO_4
0,2000 g	»	»	0,1235 g	BaSO_4
0,3000 g	»	verloren beim Erhitzen auf 150°,		

dann auf 180° 0,0138 g an Gewicht.

Berechnet:

Gefunden:

		I		II		III	
Ba	36,50	36,65,	36,64	35,91,	36,20	36,73,	36,35
Cl	18,86	18,87		18,57		—	
H ₂ O	4,78	—		—		4,60	

I Ba:Cl = 1:1,99; II Ba:Cl = 1:1,99.

Getrocknetes Salz (bei 150—180°):

0,2846 g Substanz gaben 0,2278 g AgCl .

Berechnet: 19,81 % Cl; gefunden: 19,79 % Cl.

Läßt man Baryumchlorid und Glykokoll im molekularen Verhältnis 1:1 in wässriger Lösung aufeinander einwirken (genommen wurden 3 g Chlorbaryum und 1 g Glykokoll), so krystallisiert, wie die folgende Ba-Bestimmung zeigt, primär das oben beschriebene Additionsprodukt $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, H_2O aus, allerdings in nicht ganz reiner Form:

0,2990 g Substanzen gaben 0,1902 g BaSO_4 .

Berechnet: 36,50% Ba; gefunden: 37,44% Ba.

Eine neue Verbindung läßt sich also so nicht erhalten, ebenso wenig entsteht ein neues Produkt, wenn man einen Überschuß von Glykokoll nimmt (1 g Glykokoll, 0,7 g Chlorbaryum); es krystallisiert dann primär freies Glykokoll aus.

b) Darstellung durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Glykokoll und Chlorbaryum, welche die Komponenten im ungefähren molekularen Verhältnis 2:1 enthält (genommen wurden 1 g Glykokoll und 1,5 g Chlorbaryum), soviel Alkohol hinzu, daß eben eine bleibende Trübung entsteht, so krystallisieren bald in reichlicher Menge schöne, prismatische, durchsichtige Nadeln aus, die nach der Analyse aus der Verbindung $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, H_2O bestehen.

Analyse: Lufttrockene, mit etwas H_2O gewaschene Substanz:

0,2700 g Substanz gaben 0,2042 g AgCl

0,2985 g ' verloren beim Erhitzen auf 150°

0,0150 g an Gewicht.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	18,86	18,71
H_2O	4,78	5,06

Nimmt man einen Überschuß von Glykokoll, z. B. 1,5 g Glykokoll auf 0,7 g Chlorbaryum, und gibt zu der wässrigen Lösung vorsichtig Alkohol hinzu, so fällt zunächst in der Hauptsache Glykokoll aus; vermehrt man dann den Alkoholzusatz, so kommt die reine Additionsverbindung in gut krystallisierter Form zur Abscheidung.

Fällung I: 0,1574 g Substanz gaben 0,0160 g AgCl.
Gefunden 2,52% Cl.

Fällung II: 0,1648 g Substanz gaben 0,1250 g AgCl.
Gefunden 18,76% Cl.

Bei einem Überschuß von Chlorbaryum liegen die Verhältnisse folgendermaßen (angewandt wurden 2 g Chlorbaryum, 0,5 g Glykokoll): Auf Zugabe von so wenig Alkohol zu der wässrigen Lösung, daß keine bleibende Trübung entsteht, krystallisiert ganz allmählich die reine Additionsverbindung in schönen, durchsichtigen, prismatischen Nadeln aus.¹⁾

Cl-Bestimmung: 0,1502 g Substanz gaben 0,1138 g AgCl.
Gefunden: 18,74% Cl.

Das Filtrat gibt auf weiteren Alkoholzusatz in der Hauptsache eine Fällung des im Überschuß zugesetzten Chlorbaryums.

2. Di-Glykokoll-Baryumbromid. $\text{BaBr}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$.

Läßt man eine wässrige Lösung von Baryumbromid und Glykokoll, welche die Komponenten im molekularen Verhältnis 1:2 enthält, an der Luft langsam verdunsten, so scheiden sich schön ausgebildete, durchsichtige, farblose, tafelförmige Krystalle aus, bei denen das Atomverhältnis von Baryum zu Brom etwas niedriger als 1:2 ist. Krystallisiert man nun das Rohprodukt aus Wasser unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure um, so wird die Additionsverbindung in ganz reinem Zustand mit gut stimmendem Atomverhältnis erhalten.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (110—180°) verlieren die Krystalle allmählich ihren Wassergehalt. Im Schmelzpunktröhrchen wie üblich erhitzt, schmelzen sie bei ca. 180° unter Bläschenbildung zusammen. In Wasser sind sie mit neutraler Reaktion gut und klar löslich; in absolutem Alkohol lösen sie sich, auch beim Kochen, kaum.

1. Analyse des Hydrats.

1. Nichtumkrystallisierte Substanzprobe:

0,2000 g Substanz gaben 0,1600 g AgBr
0,1560 g " " 0,1560 g BaSO₄

¹⁾ Das Reaktionsgefäß blieb verschlossen.

II. Umkrystallisierte Substanzprobe:

a)	0,3000 g	Substanz	gaben	0,1520 g	BaSO ₄
	0,2000 g	»	»	0,1620 g	AgBr
b)	0,3000 g	»	»	0,1526 g	BaSO ₄
	0,2000 g	»	»	0,1626 g	AgBr
c)	0,2546 g	»	»	0,1292 g	BaSO ₄
	0,1592 g	»	»	0,1280 g	AgBr

Gefunden:

Berechnet:	I		II		
			a)	b)	c)
Ba 29,53	30,61	29,81	29,94	29,86	
Br 34,36	34,05	34,47	34,59	34,22	
I Ba : Br = 1 : 1,91		II {	a) Ba : Br = 1 : 1,99	b) Ba : Br = 1 : 1,98	c) Ba : Br = 1 : 1,97

Wasserbestimmung:

0,3232 g Substanz gaben bei 110—180° einen Gewichtsverlust von 0,0114 g.

Berechnet für 1 H₂O: 3,86% H₂O; gefunden: 3,53% H₂O.

2. Chlorbestimmung der wasserfreien Substanz:

0,3118 g Substanz gaben 0,2612 g AgBr.

Berechnet: 35,76% Br; gefunden 35,65% Br.

 3. Di-Glykokoll-Strontiumchlorid. SrCl₂, 2 NH₂ · CH₂ · COOH, 3 H₂O.

Man läßt eine wässrige Lösung von Strontiumchlorid und Glykokoll (molekulares Verhältnis der Komponenten 1:2) langsam bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft verdunsten. Bei einiger Übung gelingt es, schön ausgebildete, farblose, durchsichtige, strahlenförmig angeordnete Krystalle zu erhalten, die aus dem reinen Additionsprodukt bestehen. Sie lassen sich ohne Zersetzung aus Wasser, dem man zweckmäßig einige Tropfen Essigsäure zusetzt, umkrystallisieren.

Der Körper sintert bei 75—80° zusammen, ohne aber eine klare Schmelze zu geben; bei höherer Temperatur tritt

Bläschenentwicklung ein (Abgabe von H_2O). Das bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Produkt entspricht der Formel $SrCl_2 \cdot 2 NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$; es entstehen also beim Erwärmen keine basischen Salze.

Die Verbindung ist mit neutraler Reaktion gut löslich in Wasser; in absolutem Alkohol löst sie sich, auch beim Kochen, nur in Spuren.

1. Analyse des Trihydrats.

I. Nichtumkrystallisierte Substanz:

0,3000 g Substanz gaben 0,1200 g $SrCO_3$ (Sr gefällt als Oxalat)
0,1500 g " " 0,1160 g $AgCl$.

II. Umkrystallisierte Substanz:

a) 0,3000 g Substanz gaben 0,0864 g SrO (Sr gefällt als Oxalat)
0,2000 g " " 0,1566 g $AgCl$
b) 0,3356 g " " 0,1720 g $SrSO_4$.

Gefunden:

Berechnet:	I	IIa	IIb
Sr 24,16	23,73	24,35	24,43
Cl 19,58	19,13	19,35	—

I Sr:Cl = 1:1,99 II Sr:Cl = 1:1,96.

Wasserbestimmung:

0,4410 g Substanz verloren bei 120—150° 0,0660 g an Gewicht.

Berechnet: 14,89% H_2O ; gefunden: 14,96% H_2O .

2. Analyse der wasserfreien Substanz.

0,3740 g Substanz gaben 0,3490 g $AgCl$.

Berechnet: 23,01% Cl; gefunden: 23,07% Cl.

4. Di-Glykokoll-Strontiumbromid. $SrBr_2 \cdot 2 NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH, 3 H_2O$.

Man löst Strontiumbromid und Glykokoll im molekularen Verhältnis 1:2 in Wasser und läßt die Lösung langsam, bei gewöhnlicher Temperatur, an freier Luft verdunsten. Das Rohprodukt krystallisiert man aus Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure um.

Der Körper bildet, ähnlich wie die Strontiumchloridverbindung, strahlenförmig angeordnete, prismatische, durchsichtige, farblose Krystalle. Sie geben bei ca. 94° eine klare, dickflüssige Schmelze, einige Grade vorher werden sie weich; bei höherer Temperatur verlieren sie ihren Wassergehalt, ohne daß gleichzeitig HCl abgegeben wird. In Wasser sind sie mit neutraler Reaktion gut und klar löslich. In absolutem Alkohol lösen sie sich, auch beim Kochen, nur minimal.

1. Analyse des Trihydrats.

I. Nichtumkrystallisiertes Salz:

0,2442 g Substanz	gaben	0,1016 g	SrSO_4
0,1500 g	»	0,1232 g	AgBr
0,1608 g	»	0,1326 g	AgBr

II. Umkrystallisiertes Salz:

0,2310 g Substanz	gaben	0,0950 g	SrSO_4
0,1986 g	»	0,1620 g	AgBr
0,1900 g	»	verloren bei 110° , dann bei 170° ,	
insgesamt 0,0224 g an Gewicht.			

Gefunden:

Berechnet:	I	II
Sr 19,40	19,85	19,61
Br 35,41	34,95, 35,09	34,72
H_2O 11,96	—	11,79
I Sr:Br = 1:1,93	II Sr:Br = 1:1,94	

2. Analyse des wasserfreien Salzes:

0,1676 g Substanz	gaben	0,1560 g	AgBr
Berechnet: 40,24% Br; gefunden: 39,61% Br.			

5. Di-Glykokoll-Calciumchlorid. $\text{CaCl}_2, 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4 \text{H}_2\text{O}$.

Läßt man eine wässrige Lösung von 1 Teil Glykokoll und 1,4 Teilen Chlorcalciumhexahydrat (molekulares Verhältnis der Komponenten etwa 2:1) bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft langsam verdunsten, so erhält man ein Salz, bei dem das Atomverhältnis von Calcium zu Chlor erheblich niedriger als 1:2 ist; setzt man aber zur wässrigen Lösung der

Komponenten etwas Essigsäure hinzu, so resultiert das Additionsprodukt in reiner Form; aus schwach essigsäurehaltigem Wasser läßt es sich gut umkrystallisieren.

Der Körper bildet farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln, die bei ca. 68° eine klare Schmelze geben; sie enthalten 4 Moleküle Wasser, von denen $3\frac{1}{3}$ Moleküle neben Phosphorpentoxyd abgegeben werden, indem die Krystalle gleichmäßig verwittern; den Rest des Wassergehaltes verlieren die Krystalle beim Erhitzen auf 100° .

An der Luft ist der Körper durchaus beständig, vor allem zerfließt er nicht. Er ist mit neutraler Reaktion sehr leicht löslich in Wasser; in siedendem absolutem Alkohol löst er sich nur ganz wenig.

1. Analyse von Substanzproben, hergestellt ohne Essigsäurezusatz.

Fraktion I:

0,4000 g Substanz	gaben	0,0752 g CaO
0,1300 g	»	» 0,1100 g AgCl
0,3000 g	»	» 0,2536 g AgCl
0,1916 g	»	verloren beim Erhitzen bis 170°

0,0408 g an Gewicht.

Gefunden: 13,43 % Ca 20,92, 21,07 % Cl 21,29 % H_2O .
Ca:Cl = 1;1,77.

Fraktion II (aus der Mutterlauge von I erhalten):

0,4000 g Substanz	gaben	0,0728 g CaO
0,2000 g	»	» 0,0730 g AgCl.
Gefunden	13,00 % Ca	21,39 % Cl.
	Ca:Cl = 1:1,86.	

2. Analyse von Substanzproben, hergestellt unter Essigsäurezusatz.

a) Nicht umkrystallisierte Substanzprobe.

0,3000 g Substanz	gaben	0,0514 g CaO.
0,2000 g	»	» 0,1746 g AgCl.

b) Umkrystallisierte Substanzprobe.

0,1712 g Substanz gaben 0,0296 g CaO.
 0,1314 g » » 0,1124 g AgCl.
 0,1712 g » verloren bei 125° 0,0370 g an Gewicht.
 0,1070 g » verloren neben P₂O₅ 0,0193 g an Gewicht (18,04%; berechnet für 3¹/₃ Mol. H₂O 18,02%); auf 100° erhitzt gab die verwittrte Substanz noch weitere 0,0042 g H₂O ab, bei 120° erfolgte dann kein Gewichtsverlust mehr.

Berechnet:		Gefunden:	
		a)	b)
Ca	12,04	12,23	12,34
Cl	21,29	21,59	21,15
H ₂ O	21,62	—	21,61 21,96
a) Ca : Cl = 1 : 1,99.		b) Ca : Cl = 1 : 1,94.	

 6. Di-Glykokoll-Calciumbromid. CaBr₂, 2 NH₂ · CH₂ · COOH, 4 H₂O.

Man stellt dieses Additionsprodukt ganz analog wie die entsprechende Verbindung des Chlorcalciums dar. Auch hier muß man der wässerigen Lösung etwas Essigsäure zufügen, um ein Produkt mit gut stimmendem Atomverhältnis zu erhalten.

Der Körper besteht aus farblosen, durchsichtigen, flachen Nadeln, die sich in Wasser leicht und klar mit neutraler Reaktion lösen; in absolutem Alkohol sind sie, auch beim Kochen, fast unlöslich. Beim Erhitzen sintert der Körper zusammen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen; an der Luft ist er beständig, zerfließt also nicht.

Analysen.

Probe I.

0,1084 g Substanz gaben 0,0960 g AgBr.
 0,2580 g » » 0,0810 g CaSO₄.
 0,2580 g » verloren bei 125—145° 0,0436 g an Gewicht.

Probe II.

0,1150 g Substanz gaben 0,1020 g AgBr.
 0,3120 g » » 0,0438 g CaO.

0,1764 g Substanz zeigten, bis 165° erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0,0302 g H₂O.

Berechnet:		Gefunden:	
		I	II
Ca	9,50	9,25	10,04
Br	37,88	37,69	37,74
H ₂ O	17,07	16,90	17,12

I Ca : Br = 1 : 2,04. II Ca : Br = 1 : 1,88.

7. Di-Glykokoll-Magnesiumchlorid. MgCl₂, 2 NH₂ · CH₂ · COOH, 2 H₂O.

Man läßt eine wässrige Lösung von 1 Mol. Magnesiumchlorid und 2 Molen Glykokoll langsam an freier Luft verdunsten. Das auskristallisierte Additionsprodukt wird mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Der Körper bildet farblose, luftbeständige, kleine Krystalle, die zu einzelnen Krystalldrusen aneinandergewachsen sind; sie sind in Wasser klar, mit neutraler Reaktion löslich; in siedendem absolutem Alkohol lösen sie sich nur in Spuren. Bei ca. 215 bis 220° sintert der Körper zusammen, ohne aber eine klare Schmelze zu geben.

Analyse.

Substanzprobe I.

0,1534 g Substanz gaben	0,0614 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
0,1668 g » »	0,1690 g AgCl.
0,1208 g » »	11,3 ccm N (729 mm, 21,5°).
0,1802 g » »	16,65 » N (723 » 18°).

Substanzprobe II.

0,2466 g Substanz gaben	0,1000 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
0,1340 g » »	0,1350 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I	II
Mg	8,66	8,76	8,87
Cl	25,23	25,05	24,91
N	9,98	10,18	10,10

I Mg : Cl = 1 : 1,96. II Mg : Cl = 1 : 1,93.

8. Di-Glycylglycin-Calciumchlorid.



Man läßt eine wässrige Lösung von 1 Mol. krystallisiertem Chlorcalcium und 2 Mol. Glycylglycin bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten. Das Additionsprodukt scheidet sich allmählich in krystallisierter Form aus; es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Der Körper bildet wasserfreie, durchsichtige, farblose Krystalle von wechselnden Umrißformen, die an der Luft nicht zerfließen. In Wasser sind sie klar und leicht löslich; die Lösung reagiert neutral. In absolutem Alkohol lösen sie sich, auch beim Kochen, nur in Spuren. Beim Erhitzen auf 250° bleibt die Substanz ganz unverändert; sie behält (in pulverisiertem Zustand) ihre weiße Farbe.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

Probe I.

0,1268 g Substanz gaben 0,0970 g AgCl.

Probe II.

0,1612 g Substanz gaben 0,0242 g CaO (gefällt als Oxalat).

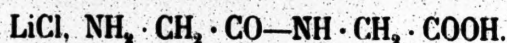
0,1072 g » » 0,0810 g AgCl.

0,1426 g » » 19,4 ccm N (726 mm 21,8°).

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
Ca	10,68	—	10,73
Cl	18,89	18,91	18,68
N	14,96	—	14,71

$$\text{Ca} : \text{Cl} = 1 : 1,97.$$

Als die lufttrockene Substanz 3 Stunden lang auf 100 bis 130° und dann noch 2 Stunden lang auf 140° erhitzt wurde, zeigte sich keine Gewichtsabnahme.

9. Mono-Glycylglycin-Lithiumchlorid.

Man erhält diesen Körper, analog den übrigen, aus 0,6 g käuflichem Lithiumchlorid und 0,5 g Dipeptid.

Er bildet durchsichtige, kleine, farblose Nadelchen, die in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich sind, sich aber in siedendem absolutem Alkohol nur in Spuren lösen. Die Krystalle verwittern beim Erhitzen nicht, bei 250° sind sie noch nicht geschmolzen; an der Luft sind sie beständig, zerfließen also nicht.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,1138 g Substanz gaben 0,0928 g AgCl.

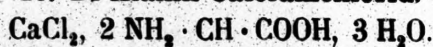
0,1938 g » » 0,0600 g Li₂SO₄.

Berechnet: Gefunden:

Li 3,98 3,91

Cl 20,33 20,17

Li : Cl = 1 : 0,99.

10. Di-Alanin-Calciumchlorid.

Der Körper bildet sich in Form farbloser Nadeln, wenn man 1 Mol. Chlorcalcium und 2 Mol. d,l-Alanin aus gemeinschaftlicher wässriger Lösung auskrystallisieren läßt.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

0,1480 g Substanz gaben 0,1216 g AgCl.

0,2430 g » » 0,0952 g CaSO₄.

0,1607 g » » 12,3 ccm N (724,7 mm, 17,9°).

0,2712 g » verloren bei 105° 0,0428 g an Gewicht (Alanin selbst gibt bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme).

Berechnet: Gefunden:

Ca 11,68 11,54

Cl 20,68 20,33

N 8,17 8,39

H₂O 15,74 15,78

Ca : Cl = 1 : 1,99.

11. Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Glykokolls mit KNO_3 , KCl und KBr .

a) Versuche mit Kaliumnitrat.

Aus einer wässrigen Lösung von 1,3 g Kaliumnitrat und 2 g Glykokoll (mol. Verh. 1 : 2) schieden sich primär schön ausgebildete, durchsichtige Krystalle ab, die aus fast reinem Glykokoll bestanden; die zweite Fraktion setzte sich aus einem Gemenge zweier verschiedener Krystallsorten zusammen.

Wurde auf 1,3 g Kaliumnitrat nur 1 g Glykokoll genommen (mol. Verh. 1 : 1), so krystallisierte zunächst reines Kaliumnitrat aus, dann folgte ein Gemenge von Kaliumnitrat (nadelförmige Gebilde) und Glykokoll (kompakte Krystalle). Ganz analog war das Resultat, als bei einem dritten Versuch 2 g Kaliumnitrat und 1 g Glykokoll zur Verwendung kamen.

Ein Additionsprodukt ließ sich also nicht darstellen.

b) Versuche mit Chlorkalium.

Bei einem ersten Krystallisationsversuch wurde gefunden, daß aus einer wässrigen Lösung, die auf 1 Mol. Glykokoll 1 Mol. Chlorkalium (1 g auf 1 g) enthielt, primär reines Glykokoll auskrystallisierte, dann schied sich ein KCl -haltiges Produkt mit 24,65% Cl ab, schließlich eine dritte Fraktion mit 27,73% Cl .

Als nun ein Überschuß von Chlorkalium genommen wurde (1,5 g Chlorkalium auf 1 g Glykokoll), zeigte schon die erste Fraktion einen Chlorgehalt von 30,26%. Für eine Verbindung KCl , $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ berechnet sich ein Chlorgehalt von 23,71%.

Eine einheitliche Verbindung wurde also nicht erhalten.

c) Versuche mit Bromkalium.

Nachdem ein erster Versuch, der mit 1,7 g Glykokoll und 2,6 g Bromkalium (mol. Verh. 1 : 1) durchgeführt worden war, gezeigt hatte, daß unter diesen Bedingungen primär fast reines Glykokoll auskrystallisiert, wurde bei einem zweiten Versuch mehr Bromkalium genommen (12 g KBr auf 5 g Glykokoll; mol. Verh. 1,5 : 1). Die erste (1 g) und die zweite Fraktion (0,8 g) bestanden aus reinem Bromkalium; die dritte Fraktion enthielt

in der Hauptsache Glykokoll, der Bromgehalt war relativ gering (10,64%); die vierte Fraktion (0,7 g) bestand wiederum aus fast reinem Bromkalium. In der fünften Fraktion (1 g) konnten scharf zweierlei Krystallarten unterschieden werden: Glykokollkrystalle und Bromkaliumkrystalle; usw.

Aus diesen Angaben folgt, daß aus einer wässerigen Lösung von Bromkalium und Glykokoll unter den angewandten Bedingungen (Krystallisation an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur) einfach die Komponenten hintereinander und nebeneinander auskrystallisieren; eine Verbindung entsteht so nicht.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium,
im September 1912.
