

Einige Beobachtungen über Cystinnitrat und Cystinhydrochlorid.

Von
Carl Th. Mörner.

(Der Redaktion zugegangen am 11. Oktober 1914.)

1. Cystinnitrat.

Während der im nächstvorhergehenden Aufsatz, S. 19, erwähnten Versuche wurde zufällig Bekanntschaft mit dem Nitrat des Cystins gemacht, wobei in erster Linie dessen Schwerlöslichkeit in Salpetersäure von geeigneter Konzentration beachtet wurde. In den sämtlichen Versuchen Nr. 1, 4, 5 und 7 war ein und dieselbe Cystinmenge (0,2 g) in einer gleichgroßen Menge Salpetersäure (10 g) aufgelöst worden, bei welcher letzterer jedoch die Konzentration wechselte. Nachdem die Lösungen in Zimmerwärme 24 Stunden lang gestanden hatten, wurde folgendes beobachtet:

Versuch Nr.	Konzentration der Salpetersäure %	Aussehen der Reaktionsmischung
1	10	Flüssigkeit farblos; keine Krystallabscheidung.
4	20	Flüssigkeit farblos; keine Krystallabscheidung.
5	30	Flüssigkeit farblos; große, bis zu 2 cm lange Büscheln oder Rosetten von farblosen, feinen Krystallnadeln.
7	60	Flüssigkeit gelb (von niederen Stickstoffoxyden), das Gefäß angefüllt mit nitrösen Dämpfen; keine Krystallabscheidung.

Auf dieselbe Weise wie Nr. 5 verhielt sich auch ein, im übrigen gleichartig angeordneter, Versuch mit 45%iger Salpetersäure.

Die aus 30- und 45%iger Säure abgesetzten Krystalle erwiesen sich, in Übereinstimmung mit der aprioristischen Annahme, als aus Cystinnitrat bestehend. In schwächerer Säure, 10- oder 20%iger, sind sie offenbar weniger schwerlöslich. In 60%iger Säure dagegen kompliziert sich das Verhältnis mit der oxydativen Zersetzung des Cystins. Da bisher keine Angaben über die Eigenschaften des Cystinnitrats vorliegen, so wurden einige weitere Versuche hierüber angestellt.

Darstellung.

Versuch 1. Zu einer Aufschwemmung von 2 g reinem Cystin in 50 ccm Wasser wurden, unter Umrühren, allmählich 50 g 60%ige Salpetersäure hinzugesetzt. Bis zum folgenden Tage (in Zimmerwärme) hatte die anfangs klare Lösung voluminöse Drusen von feinen Krystallnadeln abgesetzt, die durch Absaugen in perforiertem Porzellantiegel und starkes Auspressen abgeschieden wurden. Gewicht, nach 24-stündiger Aufbewahrung in CaO-H₂SO₄-Exsikkator: 0,693 g = Präparat I.

Das Filtrat von Präparat I wurde in Kühlraum (+ 5° C.) gestellt, wobei binnen etwa einer Stunde ein Magma aus äußerst feinen Nadeln sich bildete. Am folgenden Tage wurde, wie oben, abgeschieden. Gewicht: 1,226 g = Präparat II.¹⁾

Versuch 2. 2,8 g reines Cystin wurden unter Anwendung einer relativ etwas reichlicheren Flüssigkeitsmenge als im vorigen Versuch (aber von demselben Salpetersäuregehalt, d. h. 30%) bearbeitet. Die Lösung wurde in Kühlraum (+ 3°) gestellt. Ausbeute: 1,853 g = Präparat III.

Versuch 3. Zu 20 g unreinem (stark gefärbtem) Cystinpräparat, aufgeschwemmt in 150 ccm Wasser, wurden 20 g 60%ige Salpetersäure hinzugesetzt, wobei Lösung eintrat (bis auf eine geringe Menge schwarzbraunen Schlamms, der abfiltriert wurde). Weitere 130 g Säure (abgekühlt) wurden hinzugesetzt, wobei bald ein konsistentes Magma von Nadeln sich

¹⁾ Das Filtrat setzte keine weiteren Krystalle ab, weder bei - 5° noch bei - 10°.

bildete. Am folgenden Tage wurde abgezogen usw.¹⁾ Ausbeute: 18 g fast weiße Masse = Präparat IV.

Die Eigenschaften der Cystinnitratpräparate.

Die aus reinem Cystin dargestellten Präparate sind von rein weißer Farbe (dem Aussehen nach an Coffein erinnernd). Sämtliche sind geruchlos, von intensiv saurem Geschmack; auf Kongorot starke Blaufärbung. Die Präparate lösen sich klar oder mit unbedeutender Trübung in ganz spärlicher Menge Wasser; bei weiterem Zusatz von Wasser wird Cystin abgeschieden.²⁾ Bei Aufbewahrung in $\text{CaO-H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator tritt nach 1—2 Tagen Gewichtskonstanz ein. Derart getrocknete Substanz erleidet, bei Erhitzung auf 100° (im Trockenschrank), eine Veränderung: braungelbe Verfärbung, Aufblähung und hochgradiger Gewichtsverlust (Schwefelsäure nachweisbar!).

Titrimetrische Bestimmung von Salpetersäure.

Vorbereitender Versuch. Abgemessene Mengen einer approximativen $\frac{n}{10}$ -Salpetersäure wurden mit Methylorange als Indikator mittelst $\frac{n}{10}$ -Lauge titriert, teils allein für sich, teils nach Zusatz von reinem Cystin.

Vers. 1.	a)	20,0 ccm Salpetersäure	verbrauchten	19,25 ccm	$\frac{n}{10}$ -Lauge
	b)	wie a), außerdem aber Zusatz von			
		0,120 g Cystin; verbraucht wurden	19,2	›	›
Vers. 2.	a)	40,0 ccm Salpetersäure	verbrauchten	38,45	›
	b)	wie a), außerdem aber Zusatz von			
		0,408 g Cystin; verbraucht wurden	38,3	›	›

Das Titrierungsergebnis wurde demnach nicht in wahrnehmbarem Grade durch die Gegenwart des Cystins (Cystin-

¹⁾ Die Mutterlauge dunkelbraun (Rohcystin läßt sich demnach von färbenden Verunreinigungen über das Nitrat hin reinigen).

²⁾ Um in größerem Maßstabe dieses Verhältnis zu illustrieren, wurde Präp. IV angewandt. Dasselbe (18 g) wurde in 100 ccm Wasser gelöst, von einem geringen Rest ungelösten Cystins abfiltriert und mit 10 Vol. Wasser verdünnt. Im Kühlraum 3 Tage. Dabei wurde schönes Cystin in Form von ungewöhnlich großen (makroskopisch wahrnehmbaren) hexagonalen Tafeln erhalten (Gewicht: 6,2 g).

nitrats) beeinflußt; die Schärfe der Indikation war nur in unbedeutendem Grade herabgesetzt.¹⁾

Gestützt auf die so gewonnene Erfahrung, wurde Titrierung an den Cystinnitratpräparaten angestellt. Die abgewogenen Portionen wurden in einer Menge der obenerwähnten Salpetersäure, entsprechend 10 ccm $n/10$, gelöst, worauf Resttitrierung mit $n/10$ -Lauge vorgenommen wurde.

Präp. I.	0,3335 g	verbrauchten	17,2 ccm,	entsprechend	32,51 %	HO · NO ₂
• II. a)	0,2344 g	•	12,1 •	•	32,54 •	•
	b) 0,6256 • ²⁾	•	32,4 •	•	32,64 •	•
• III.	0,3716 g	•	19,2 •	•	32,57 •	•
			oder durchschnittlich:		32,56 •	•

Cystinbestimmung.

Das aus den fertigtitrierten Mischungen von Präparat I und Präparat II, b) sowie aus dem mit Essigsäure schwach angesäuerten, konzentrierten Filtrat + Waschwasser abgeschiedene Cystin wurde getrocknet und gewogen. Auch wurde der Schwefelgehalt des endgültigen Filtrats bestimmt, durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumhydrat, wonach auf Cystin umgerechnet wurde.³⁾

Die so gefundene Gesamtmenge Cystin war:

a)	Aus 0,3335 g Substanz:	0,2133 g,	entsprechend	63,97 %	Cystin.
b)	• 0,6256 •	• 0,4019 •	•	64,24 •	•
			oder durchschnittlich:	64,10 •	•

Die angeführten Analysenresultate zeigen, daß die Präparate aus Cystinnitrat,⁴⁾ $C_6H_{12}N_2S_2O_4 \cdot (HO \cdot NO_2)_2$, bestehen, jedoch

¹⁾ Dies gilt für die Methylorange; Phenolphthalein erwies sich als unanwendbar.

²⁾ Bei diesem Versuch wurde nicht zuerst in Salpetersäure gelöst, sondern mit Lauge direkt, nach Zusatz von 5 ccm Wasser zu dem Präparat, titriert.

³⁾ Da Methylorange eine Sulfosäure ist, so wurde der Kontrollversuch angestellt, daß die beim Titrieren angewandte Menge der Lösung (2 Tr.) in Salpetersäurealkalischmelze behandelt wurde; eine wägbare Menge Baryumsulfat wurde dabei nicht erhalten, weshalb eine Korrektur nicht vonnöten ist.

⁴⁾ Auf u. a. salpetrige Säure, Schwefelsäure und Oxalsäure wurde mit negativem Resultat geprüft.

mit gewissen, geringeren Einschränkungen. Summiert man die Durchschnittswerte für Cystin und Salpetersäure, so erhält man ein Defizit von 3,34%, woraus zu schließen sein dürfte, daß Krystallwasser mit im Spiele ist, seiner Menge nach etwa $\frac{3}{4}$ Molekül entsprechend.¹⁾ Aber auch die wasserfreie Substanz weicht bis zu einem gewissen Grade von dem normal zusammengesetzten Salz ab. Durch die vorhandene Salpetersäure können nämlich zu neutralem Salz nur 62,06 von den in dem Präparat enthaltenen 64,10% Cystin gebunden werden. Mit anderen Worten: eine Cystinmenge, entsprechend etwa 2 von den letztgenannten Gesamtprozenten, befindet sich ungebunden (eventuell als basisches Salz im Präparat enthalten). Diese Irregularität der Zusammensetzung dürfte mit der Labilität des normalen Nitrats in Zusammenhang stehen, welche die Isolierung von Cystinnitrat von mit der für neutrales Salz berechneten völlig übereinstimmender Zusammensetzung erschwert, ja, wahrscheinlich unmöglich macht.

2. Cystinhydrochlorid.

Betreffs dieses in der Literatur²⁾ bereits erwähnten Salzes sei hier nur auf einige zuvor nicht angeführte Tatsachen aufmerksam gemacht, nämlich seine hochgradige Schwerlöslichkeit in konz. Chlorwasserstoffsäure, die Möglichkeit, aus solcher Flüssigkeit das Salz mit normaler Zusammensetzung zu isolieren, und die Möglichkeit, durch acidimetrische Titrierung seinen HCl-Gehalt zu bestimmen.

Zu 2 g Cystin, aufgeschwemmt in 10 ccm Wasser, wurden 5 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,19) hinzugesetzt, wobei zunächst klare Lösung eintrat (bald aber begannen glitzernde Krystalle auszufallen); weitere 2×10 ccm

¹⁾ Für normales Cystinnitrat mit 1, $\frac{3}{4}$ bzw. $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser ergibt die Berechnung 4,69, 3,55 bzw. 2,40%. Eine direkte Bestimmung des Krystallwassergehalts ist infolge des Verhaltens der Substanz bei Erhitzung (siehe oben!) unausführbar.

²⁾ Baumann, Diese Zeitschr., Bd. 8 (1884), S. 299—305; Friedmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol., Bd. 3 (1903), S. 1—46.

konz. Säure wurden hinzugesetzt,¹⁾ wobei sogleich ein Magma aus feinen Nadeln sich bildete. Die Mischung wurde bei Zimmerwärme 24 Stunden lang stehn gelassen, die Fällung abgesogen usw.; Trocknen im CaO-H₂SO₄-Exsikkator (Gewichtskonstanz nach ein paar Tagen). Ausbeute: 2,240 g.²⁾

Das Präparat rein weiß, stark sauer schmeckend, Kongorot bläuend. Es vertrug Erhitzen bis 100°, ohne Gewichtsverlust oder andere Veränderung. 0,4758 g verbrauchten bei Titrieren mit $\frac{n}{10}$ -Lauge (Indikator: Methylorange) 30,35 ccm, entsprechend 23,26% HCl (berechnet für C₆H₁₂N₂S₂O₄ · (HCl)₂: 23,28%). Bei in Übereinstimmung mit dem oben betreffs des Nitrats Erwähnten ausgeführter Bestimmung ergab dieselbe Quantität des Präparates 0,3665 g Cystin, entsprechend 77,03% (berechnet: 76,72%). Diese Zahlen zeigen demnach krystallwasserfreies Salz an von für das Normale berechneter Zusammensetzung.

¹⁾ Der letzte 10 ccm-Zusatz schien die Krystallausscheidung nicht zu vermehren.

²⁾ Das Filtrat setzte, bei 0° aufbewahrt, keine weiteren Krystalle ab, auch nicht nach Zusatz von weiteren 1 oder 2 Vol. 0-gradiger, konz. Chlorwasserstoffsäure.