

Diese Versuche genügen wohl, um die Anwendbarkeit unserer Methode zu beweisen. Vielfache Versuche im Laboratorium haben uns überzeugt, dass auch Anfänger sich rasch in sie einarbeiten und dann gute Resultate erzielen. Ein besonderer Vorzug des Wasserstoffsuperoxyd-Chlorverfahrens ist, dass keinerlei fixe Reagenzien zu dem Erdgemisch zugegeben werden, so dass unmittelbar nach der eventuell einmal wiederholten Cerausscheidung sofort zur Abtrennung des Lanthans geschritten werden kann. Hierdurch ist auch ihr Anwendungsgebiet gegeben. Man wird sich ihrer mit Vorteil bedienen können, wenn man die Zusammensetzung eines Ceriterdengemisches möglichst exakt unter Abscheidung der einzelnen Componenten ermitteln will. Mit 20—30 g Oxydgemisch lässt sich der Cergehalt mit genügender Genauigkeit ermitteln¹⁾, der Lanthangehalt, wenn auch weniger genau, nach dem Magnesiaverfahren und endlich Praseodym und Neodym durch eine spektrophotometrische Methode. Eine solche Analyse macht keine besonderen Schwierigkeiten mehr. Zur Herstellung grösserer Mengen Cer ist allerdings die Permanganatmethode geeigneter, wenn man die oben dargelegten Gesichtspunkte beachtet, da alsdann in der Anwendung des Chlors eine gewisse Unbequemlichkeit liegt, und die Extraktion der Lanthan- und Didymerde zu lange Zeit beansprucht.

Hydrolyse des Erbsenlegumins.²⁾

Von

Thomas B. Osborne und S. H. Clapp.

Das zu dieser Hydrolyse benutzte Legumin wurde nach der in einer früheren Abhandlung angegebenen Methode dargestellt.

500 g, gleich 449 g aschen- und wasserfreies Legumin, wurden auf dem Wasserbade mit 500 ccm Wasser und 500 ccm Salzsäure vom spezifischem Gewicht 1,2 aufgelöst. Die Lösung wurde dann im Ölbade 15 Stunden lang gesotten.

Diese Lösung wurde dann unter vermindertem Druck auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens konzentriert, mit Salzsäuregas gesättigt und bei 0° stehen gelassen.

1) Es empfiehlt sich, den genauen Cergehalt des Reaktionsproduktes durch eine Kontrollanalyse nach von Knorre festzustellen.

2) Nach dem Journal of Biological Chemistry Vol. III. No. 3, 3. Juli 1907; bearbeitet und übersetzt von Dr. V. Griessmayer.

Das erhaltene Glutaminsäurechlorid wurde durch Sieden mit Baryt vom Ammoniak befreit und aus starker Salzsäure umkristallisiert. Es wog 77,34 g, entsprechend 61,95 g Glutaminsäure. Die freie Säure zersetzte sich bei 202–203° unter Aufschäumen zu einem klaren Öl.

0,2272 g Substanz gaben 0,338 g CO₂ und 0,1283 g H₂O.

Berechnet auf C₅H₉O₄N = C 40,81; H 6,12%

Gefunden = C 40,57; H 6,27 «

Das Filtrat vom Glutaminsäurehydrochlorid wurde unter vermindertem Druck zu einem dicken Sirup konzentriert und mit Alkohol und trockenem Salzsäuregas in gewohnter Weise esterifiziert. Die wässrige Schicht, die nach dem Auszug der Ester mit Äther übrig blieb, wurde dann von den anorganischen Salzen befreit und die Esterifikation wiederholt. Da erhebliche, in Äther lösliche Estermengen erhalten wurden, wurde die Operation wiederholt; doch diese dritte Behandlung lieferte nur eine ganz unscheinbare Ausbeute an ätherlöslichen Estern. Der Äther wurde dann auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck mit folgendem Resultate fraktioniert:

Fraktion	Temperatur des Bades bis zu	Druck mm	Gewicht g
I.	55°	10	38,82
II.	85°	10	29,88
III A.	100°	10	27,06
B.	100°	0,75	49,10
IV A.	140°	0,75	65,08
B.	200°	0,65	37,40
Total . . .			242,34

Der undestillierte Rückstand wog 107 g.

Fraktion I. Diese Fraktion, welche zum grossen Teile aus Alkohol und Äther bestand, wurde mit sarker Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol und trockenem Salzsäuregas esterifiziert. Das Glykokollesterhydrochlorid, das sich beim Stehen bei 0° ausschied, wog 0,56 g. Das Filtrat wurde mit dem Glykokollfiltrat von Fraktion II gemeinschaftlich aufgearbeitet.

Fraktion II. Die Ester dieser Fraktion wurden in der Art verseift, dass man sie mit Wasser kochte, bis die alkalische Reaktion aufhörte. Die getrockneten Aminosäuren wurden mit siedendem, absolutem Alkohol vom Prolin befreit und mit trockenem Alkohol und Salzsäuregas wiederum esterifiziert. Das Gewicht des Glykokollester-

hydrochlorids, das sich bei 0° ausschied, betrug 2,66 g, gleich 1,43 g Glykokoll. Es kristallisierte aus Alkohol in den charakteristischen Nadeln, die bei 144° schmelzen.

In dem Filtrate vom Glykokoll wurden die freien Aminosäuren regeneriert und der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die weniger löslichen Fraktionen lieferten 4,23 g Leuzin, das sich bei 298° zersetzte.

0,1047 g gaben 0,2166 g CO_2 und 0,0960 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C } 54,96\%$; $\text{H } 9,92\%$

Gefunden = C 54,85%; H 9,90 %

Der Rückstand der Fraktion bestand hauptsächlich aus Alanin. Valin, wenn überhaupt zugegen, war in so geringer Menge da, dass man seine Isolierung gar nicht versuchte.

Das Alanin wog 9,34 g.

0,1477 g Substanz gab 0,2184 g CO_2 und 0,1067 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{C} = 40,45\%$; $\text{H} = 7,86\%$

Gefunden = C = 40,33%; H = 8,02 %

Das Alanin zersetzte sich bei ungefähr 290° .

Fraktion III. Diese Fraktion bestand fast gänzlich aus den Estern des Leuzins und Prolins. Nach dem Verseifen mit siedendem Wasser wurden die Lösungen unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und das Prolin mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der ungelöst bleibende Teil lieferte bei der fraktionierten Kristallisation 31,65 g Leuzin. Die Substanz zersetzte sich bei 298° .

Die Alkoholextrakte, welche das Prolin von den Fraktionen II und III enthielten, wurden gemeinschaftlich aufgearbeitet. Nachdem man durch wiederholte Eindampfungen zur Trockne bei vermindertem Druck eine geringe Menge in Alkohol unlöslicher Substanz abgetrennt hatte, wurde die Substanz in das Kupfersalz verwandelt und das Linksprolin von dem razemischen Kupfersalz mit siedendem, absolutem Alkohol getrennt.

Das unlösliche, razemische Salz wurde vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreit und das Filtrat vom Schwefelkupfer unter vermindertem Drucke zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war in absolutem Alkohol vollständig löslich. Zur Identifizierung des razemischen Prolins wurde dasselbe wieder in das Kupfersalz zurück verwandelt

und letzteres aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an lufttrockenem Kupfersalz betrug 2,85 g gleich 2,0 g Prolin.

0,1278 g Substanz verloren lufttrocken bei 110° 0,0138 g H₂O.

0,1134 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,0305 g CuO.

Berechnet für C₁₀H₁₆O₄N₂Cu 2 H₂O: H₂O = 10,99%

Gefunden H₂O = 10,80 %

Berechnet für C₁₀H₁₆O₄N₂Cu: Cu = 21,81%

Gefunden Cu = 21,49 %

Das in Alkohol lösliche Kupfersalz des Linksprolins wog, bei 100° getrocknet, 15,80 g, gleich 12,47 g Prolin.

Zur Identifizierung wurde das Phenylhydantoin angewendet. Es kristallisierte aus Wasser in den charakteristischen flachen Prismen, die bei 143° schmelzen.

0,2241 g Substanz gaben 0,5456 g CO₂ und 0,1152 g H₂O

Berechnet für C₁₂H₁₂O₂N₂: C = 66,67; H = 5,57%

Gefunden C = 66,40; H = 5,71 %

Fraktion IV. Von dieser Fraktion wurde der Ester des Phenylalanins in der gewohnten Weise entfernt, in dem man ihn mit Äther ausschüttelte und die Ätherschicht wiederholt mit dem gleichen Volumen Wasser wusch. Nach der Verseifung mit starker Salzsäure erhielt man 20,54 g des Hydrochlorides vom Phenylalanin, gleich 16,82 g von freiem Phenylalanin. Zur Identifizierung wurde das Kupfersalz angewendet.

0,1422 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,0284 g Cu.

Berechnet für C₁₈H₂₀O₄N₂Cu: Cu = 16,24%

Gefunden Cu = 15,96 %

Die wässrige Schicht wurde durch Erwärmen mit einem Barytüberschuss verseift und die razemisierte Asparaginsäure als Baryumsalz isoliert.

0,2597 g Substanz gaben 0,3451 g CO₂ und 0,1279 g H₂O

Berechnet für C₄H₇O₄N: C = 36,09; H 5,26%

Gefunden C = 36,24; H 5,47 %

Im Filtrate vom Baryumaspartat konnte keine Glutaminsäure als Hydrochlorid isoliert werden. Der Rückstand der Fraktion bestand hauptsächlich aus Asparaginsäure und Serin, und zur Isolierung des ersteren wurde das Kupfersalz angewendet. Das Gewicht des lufttrockenen Kupferaspartates betrug 21,46 g, gleich 10,36 g Asparaginsäure.

0,1317 g Substanz, lufttrocken, gaben 0,0383 g Cu O.

0,4428 g Substanz, lufttrocken, erforderten 2,33 ccm $\frac{5}{7}$ -n-HCl.

Berechnet für $C_4 H_5 O_4 N Cu 4\frac{1}{2} H_2 O$: Cu = 23,07; N = 5,08%

Gefunden Cu = 23,23; N = 5,26 %

Das Filtrat vom Kupferaspartat wurde vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreit. Durch fraktionierte Kristallisation erhielt man 2,45 g reines Serin, das sich bei ungefähr 240° zersetzte.

0,230 g Substanz gaben 0,2909 g CO₂ und 0,1389 g H₂O.

Berechnet für C₃ H₇ O₃ N: C = 34,29; H = 6,67%.

Gefunden C = 34,49; H = 6,71 %

Rückstand nach der Destillation. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren der Ester hinterblieb, wog 107 g. Er wurde in heissem Alkohol gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten einen Niederschlag ab, der 3,32 g wog. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Erwärmen mit Barytüberschuss verseift. Nach der Entfernung des Barytes mit Schwefelsäure wurde die Lösung konzentriert und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach verlängertem Stehen bei 0° konnte kein Glutaminsäurehydrochlorid, selbst nicht bei verschiedenen Konzentrationen der Lösung, ausgeschieden werden.

Tyrosin.

50 g Legumin, gleich 44,89 g aschen- und wasserfreier Substanz, wurden mit drei Gewichtsteilen Schwefelsäure und sechs Teilen Wasser elf Stunden hydrolysiert; nach Entfernung der Schwefelsäure mit der äquivalenten Menge Baryt wurde die Lösung konzentriert, bis sich ein kristallinisches Produkt ausschied. Dies wurde abfiltriert und das Filtrat weiter konzentriert, bis sich eine zweite Ausscheidung ergab. Beide wurden dann aus heissem Wasser umkristallisiert, und das so erhaltene Rohtyrosin in siedendem Wasser gelöst, mit Knochenkohle entfärbt und umkristallisiert. Bei 110° getrocknet wog dieses Tyrosin 0,7 g, gleich 1,56%.

0,3162 Substanz erforderten 2,40 ccm $\frac{5}{7}$ -n-HCl.

Berechnet für C₉ H₁₁ O₃ N: N = 7,73%.

Gefunden N = 7,59 %

Das Filtrat und die Waschwasser vom Tyrosin wurden konzentriert, und Histidin, Arginin und Lysin nach der Methode von Kossel und Patten darin bestimmt.

Histidin.

Die Lösung des Histidins enthielt Stickstoff entsprechend 1,0870 g Histidin, gleich 2,42⁰/₀.

Histidinlösung 500 ccm; 50 ccm erforderten 5,9 ccm ⁵/₇-n-HCl = 0,2950 g N in 500 ccm = 1,087 g Histidin oder 2,41⁰/₀.

Dies Histidin wurde als Dichlorid identifiziert. Es zersetzte sich bei 232⁰—233⁰ und gab beim Erwärmen die Biuretreaktion.

0,1481 g Substanz gaben 0,1854 g Ag Cl.

Berechnet für C₆H₁₁O₂N₃Cl₂: Cl = 31,14⁰/₀

Gefunden Cl = 30,95 «

Arginin.

Die Argininlösung enthielt Stickstoff entsprechend 4,542 g Arginin oder 10,12⁰/₀.

Argininlösung 1000 ccm. 50 ccm erforderten 7,2 ccm ⁵/₇-n-HCl = 1,44 g N in 1000 ccm = 4,47 g Arginin. Hierzu noch 0,072 g für die Löslichkeit des Argininsilbers = 4,542 g oder 10,12⁰/₀.

Das Arginin wurde als Kupfernitratsdoppelsalz identifiziert.

0,1937 g Substanz, lufttrocken, verloren 0,0189 g H₂O bei 110⁰.

0,1019 g Substanz, bei 110⁰ getrocknet, gaben 0,0152 g Cu O.

Berechnet für C₁₂H₂₈O₄N₈Cu (NO₃)₂ · 3 H₂O: H₂O = 9,16⁰/₀

Gefunden H₂O = 9,76⁰/₀

Berechnet für C₁₂H₂₈O₄N₈Cu (NO₃)₂: Cu = 11,87⁰/₀

Gefunden Cu = 11,92 «

Lysin.

Das Lysin wurde als Pikrat isoliert und identifiziert, wovon man 4,95 g erhielt, gleich 4,29⁰/₀.

0,1232 g Substanz, bei 100⁰ getrocknet, gaben 20,6 cc feuchten Stickstoff bei 19,5⁰ und 752,1 mm.

Berechnet für C₆H₁₄O₂N₂C₆H₃O₇N₃: N = 18,70⁰/₀

Gefunden N = 18,96 «

Cystin.

Angeichts des geringen Schwefelgehaltes des Legumins wurde gar kein Versuch angestellt, Cystin zu isolieren.

Die Resultate der Hydrolyse finden sich in nachstehender Tabelle:

Glykokoll	0,38 %	Serin	0,53 %
Alanin	2,08 «	Cystin	nicht bestimmt
Valin	nicht isoliert	Tyrosin	1,55 %
Leuzin	8,00 %	Arginin	10,12 «
Prolin	3,22 «	Lysin	4,29 «
Phenylalanin	3,75 «	Histidin	2,42 «
Asparaginsäure	5,30 «	Ammoniak	1,99 «
Glutaminsäure	13,80 «	Tryptophan	anwesend.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Literatur. Nernst's »Theoretische Chemie« liegt in 6. Auflage vor.¹⁾ Die immer raschere Folge der Auflagen dieses grundlegenden Werkes — die 5. Auflage erschien im Jahre 1907 — lässt den sehr erfreulichen Schluss zu, dass immer weitere Kreise der theoretischen Seite unserer Wissenschaft ihr Interesse zuwenden. Geweckt wird dieses Interesse sicherlich durch Schriften, die so klar und anregend geschrieben sind wie Ramsay's »Moderne Chemie«, deren I. Teil, Theoretische Chemie, soeben in 2. Auflage erschienen ist.²⁾

Mit einem speziellen Teil der theoretischen Chemie befasst sich ein Schriftchen von G. H. Coops, das, wie der Titel besagt, »Eine übersichtliche Darstellung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik« geben soll.³⁾ Der Aufsatz enthält nach Ostwald's Kritik, die im Vorwort mitgeteilt ist, eine sehr klare Darstellung des zweiten Hauptsatzes.

¹⁾ Stuttgart 1909, Verlag von Ferdinand Encke.

²⁾ Halle a. S. 1908, Verlag von Wilhelm Knapp; vergl. diese Zeitschrift 45, 239.

³⁾ Groningen 1909, Verlag von P. Noordhoff.