

Feuchtigkeitsmenge bedarf, um sich zu sättigen; noch weniger zersetzt es sich bei 60° usw.; wenn aber das Magnesium-amalgam sich in mit Wasserdampf gesättigter Luft befindet, so zersetzt es sich bei allen Temperaturen von 15–100°.

Die obenbeschriebene Stabilität des Magnesium-amalgams an der Luft bei hoher Temperatur erlaubte, die festen Teile von der Flüssigkeit abzuquetschen und so ein Amalgam mit höherem Magnesium-Gehalt (bis zu ungefähr 2%) und krystallinischem Aussehen zu erhalten, wie aus Versuch 9 der Tabelle auf S. 209 zu ersehen ist.

Schlußfolgerungen.

1. Das Magnesium-amalgam kann durch Elektrolyse des Magnesium-brommethyls mit Hilfe einer Magnesium-Anode und einer Quecksilber-Kathode hergestellt werden.

2. Das Amalgam wird durch die Luft-Feuchtigkeit nach der Gleichung: $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$ zersetzt.

3. Der Zersetzungsgrad des Amalgams durch die Luft-Feuchtigkeit vermindert sich mit steigender Temperatur im Zusammenhang mit dem gleichzeitigen Anwachsen des Feuchtigkeits-Defizits.

4. In mit Wasserdampf gesättigter Luft findet der Zersetzungsprozeß bei allen Temperaturen zwischen 15° und 100° statt.

Leningrad, Forst-Institut.

32. H. Ley und B. Arends: Lichtabsorption einfacher Aminosäuren im Ultraviolett.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 28. November 1927.)

I. In früheren Arbeiten¹⁾ wurde festgestellt, daß die Lichtabsorption der aliphatischen Aminosäuren wesentlich schwächer ist als die der Carbonsäuren und bei der Salzbildung mit Alkali eine wesentliche Verstärkung erleidet, während die Absorption der eigentlichen Carbonsäuren, in denen die COOH-Gruppe unverändert vorhanden ist, bei der Salzbildung schwächer wird. Dieses optische Verhalten der Aminosäuren und ihrer Alkalisalze steht mit der Auffassung von Bjerrum²⁾ im Einklang, der zufolge die freien aliphatischen Ampholyte fast vollständig in Form von Zwitter-Ionen (Dipolen) in der Lösung vorhanden sind; es setzt uns in den Stand festzustellen, ob in den Lösungen der Aminosäure die Zwitterform oder die eigentliche Säureform in überwiegender Menge vorhanden ist. So wurde z. B. nachgewiesen³⁾, daß in den Lösungen der Anthranilsäure letzte Form vorherrscht, während die Lösungen der *N*-Dimethyl-anthranilsäure vorwiegend die Zwitterform enthalten. Aus Gründen, die seinerzeit ausführlich dargelegt wurden, ist besonders die Piperidino-essigsäure untersucht, die zufolge ihres elektrochemischen Charakters ($k_a = 8.2 \times 10^{-11}$; $k_b = 1.1 \times 10^{-12}$) den typischen aliphatischen Aminosäuren zuzurechnen ist.

¹⁾ Ley und Zschacke, B. **57**, 1700 [1924], Ley und Volbert, B. **59**, 2119 [1926].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 [1923].

³⁾ H. Hünecke, B. **60**, 1451 [1927].

Außer dieser Säure sind noch eine Reihe anderer Vertreter der genannten Stoffklasse auf ihre Ultraviolett-Absorption untersucht⁴⁾. Ehe auf diese Untersuchungen, die u. a. das Ziel verfolgen, Methoden zum schnellen Nachweis und zur Bestimmung physiologisch wichtiger Aminosäuren zu schaffen, näher eingegangen wird, sollen noch einige prinzipielle Fragen entschieden werden. Veranlassung dazu geben u. a. Untersuchungen von Abderhalden und Haas über das optische Verhalten aliphatischer Ampholyte, deren Resultate mit den im hiesigen Institut teilweise schon vor mehreren Jahren abgeschlossen Messungen nicht übereinstimmen, und die in verschiedenen Richtungen zur Kritik herausfordern.

Die genannten Autoren⁵⁾ geben an, daß die Lösungen einer aus Wasser umkrystallisierten Aminosäure, nämlich Alanin (A), eine merklich kleinere Absorption besitzen als die Lösungen der Präparate B, die aus Wasser durch Alkohol gefällt sind. Nach früheren Untersuchungen sollen sich derartige Präparate auch in rein chemischer Beziehung, z. B. durch ihre verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit, unterscheiden⁶⁾.

Abderhalden und Haas glauben⁷⁾, daß den aus Wasser umkrystallisierten Präparaten die Zwitterform I zukommt, während die Präparate B



einen größeren Anteil der Säureform II enthalten sollen. Selbst wenn es möglich sein sollte, die Form II bei den aliphatischen Aminosäuren etwa im festen Zustande zu fixieren, wäre es ganz unwahrscheinlich, daß dieser Zustand in Lösung längere Zeit erhalten bliebe. Vielmehr sollte sich, da es sich hier um einen Ausgleich von Ladungen handelt, schnell in der Lösung dasselbe Gleichgewicht herausbilden, das sich auch beim Lösen der gewöhnlichen Aminosäure einstellt. Wie zu erwarten, sind aber die Lösungen des aus Wasser umkrystallisierten und des aus wäßriger Lösung durch Alkohol gefällten Alanins und Glykokolls innerhalb der Meßfehler optisch völlig identisch. Wir benutzten für diese Versuche einen besonders reinen Alkohol, der einige Zeit über Merckscher Tierkohle gestanden hatte und dann abdestilliert worden war⁸⁾.

In der Kurventafel auf S. 214 sind die Messungen der Molarextinktion ϵ (definiert durch $\log J_0/J = \epsilon \cdot c \cdot d$; c = Konzentration, d = Schichtdicke in cm) für die beiden Präparate eingetragen.

Die Kreise beziehen sich auf das aus Wasser umkrystallisierte, die Kreuze auf das andere Präparat; alle Meßpunkte ordnen sich in die gleiche Kurve ein. Für diese Messungen wurden besonders reine Präparate von Glycin verwendet (vergl. Präparat III der auf S. 214 folgenden Tabelle).

Gleichzeitig ist in der Figur die von Abderhalden angegebene Extinktionskurve des Glycins gezeichnet; die von ihm erhaltenen ϵ -Werte sind durchweg wesentlich größer, es sind zum Teil Differenzen in den Wellenzahlen bis 75 Einheiten vorhanden. Ein ganz ähnliches Resultat ergab ein Versuch mit zwei in analoger Weise erhaltenen Präparaten von α -Alanin, dessen Extinktionskurve in Fig. 4 auf S. 219 dargestellt ist.

⁴⁾ s. u. A. F. Vanheiden, Dissertat., Münster 1926.

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **155**, 195 [1926].

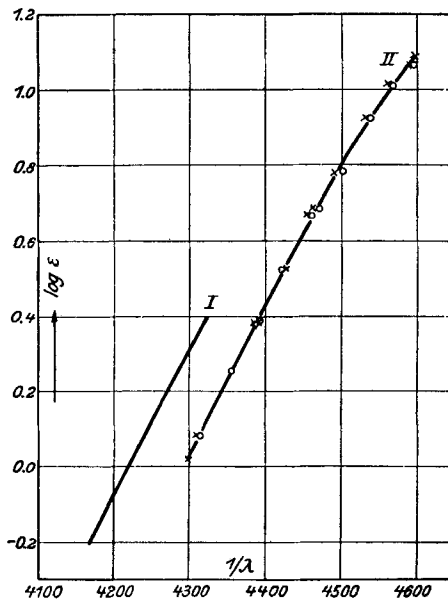
⁶⁾ E. Fischer, B. **38**, 2915 [1905]; s. aber H. Biltz und H. Paetzold, B. **55**, 1066 [1922].

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **164**, 1 [1927].

⁸⁾ Wir stellen auf diese Weise seit langem den für optische Zwecke benutzten reinen Alkohol her; an anderer Stelle soll über diese Versuche berichtet werden.

Die Messungen derartig durchlässiger Substanzen wie Glycin sind mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da schon sehr kleine Mengen stärker absorbierender Verunreinigungen einen erheblichen Einfluß auf die ϵ -Werte hervorrufen können. So möge erwähnt werden, daß zwei anfänglich verwendete Präparate von Glycin und Alanin, die sich hinsichtlich des Zersetzungspunktes kaum von den reinsten Präparaten unterschieden, doch zum Teil beträchtliche Abweichungen bei größeren ϵ -Werten aufwiesen, während im Gebiete kleinerer Extinktionen die Differenzen gering sind.

Fig. 1.



I. Glycin nach Abderhalden.

II. Glycin, eigene Messung, $c = 0.5$.

× × × × durch Alkohol gefällt.

○ ○ ○ ○ ○ ○ aus Wasser umkrystallisiert.

In der folgenden Tabelle ist ein Auszug aus unseren Messungs-Resultaten gegeben; die unter III angeführten Präparate sind die reinsten.

1. α -Alanin.

log ϵ	—0.216	—0.045	+0.087	0.256	0.384	0.622
a) λ Präp. I	2400	2371	2353	2322	2308	—
b) λ Präp. II	—	—	—	2324	2310	2275
c) λ Präp. III	—	2371	2350	2325	2307	—
log ϵ	0.784	0.858	0.905	0.955	1.017	1.087
a) λ Präp. I	2267	—	—	2246	—	2232
b) λ Präp. II	2250	2246	2238	—	2220	—
c) λ Präp. III	2246	—	2228	—	2217	2202

Die unter c) erhaltenen kleineren Extinktionswerte wurden bei verschiedenen Präparaten von Alanin erhalten, dasselbe gilt vom Glycin.

2. Glycin.

log ϵ	-0.216	+0.085	0.256	0.388	0.622	0.688	0.924	1.017	1.087	1.178
a) λ Präp. I	2351	2316	2296	2280	2246	2240	2225	2214	2207	—
b) λ Präp. II	—	2316	2293	2284	2248	2240	2210	2200	—	2185
c) λ Präp. III	—	2318	—	2276	—	2236	2202	2188	2169	—

II. Gemische von α -Alanin und Glycin.

Nach Abderhalden und Haas⁹⁾ sollen die Gemische zweier Aminosäuren wesentlich stärker absorbieren als der Absorption der Summe der Komponenten entspricht. Werden die einem bestimmten Extinktionskoeffizienten entsprechenden Wellenzahlen in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis der beiden Aminosäuren in der Lösung graphisch aufgetragen, so resultieren nach den genannten Autoren Kurven mit Maximis; so ergibt sich bei dem System: Glycin + Alanin ein einziges Maximum bei dem Mischungsverhältnis 1:1. Die beobachteten Abweichungen vom additiven Verhalten sind zum Teil sehr beträchtlich und betragen bei dem genannten System bis 200 Einheiten.

Die Messungen Abderhaldens sind nun, was das System Glycin + Alanin betrifft, sicher unrichtig.

In Fig. 2 (S. 216) sind in I. und II. die Extinktionskoeffizienten K_1 und K_2 (definiert nach $\log J_0/J = K \cdot d$) für 0.25-mol. Lösungen von Glycin und Alanin aufgetragen, die Kurve III mit den K_3 -Werten bezieht sich auf die Lösungen des Gemisches der Aminosäuren, und zwar betrug die Konzentration jeder Komponente in der Mischung ebenfalls 0.25. Bei Gültigkeit des additiven Verhaltens sollte $K_1 + K_2 = K_3$ sein.

Die Meßpunkte ordnen sich teilweise nicht sehr gut in die Kurve ein, was zum Teil damit zusammenhängt, daß in den Spektrogrammen die Linien teilweise nicht sehr exakt definiert waren. Immerhin ist das additive Verhalten unverkennbar. Nimmt man die auf der Kurve liegenden Punkte als richtig an, so ergibt ein Vergleich im Gebiete $1/\lambda$ 4380—4420 Folgendes:

$1/\lambda$	4380	4400	4410	4420
K_1 (Glycin)	0.65	0.78	0.85	0.92
K_2 (Alanin)	0.95	1.12	1.22	1.31
$K_1 + K_2$	1.60	1.90	2.07	2.23
K_3	1.44	1.73	1.95	2.22

Das gleiche Resultat ergab eine analoge, mit einer 0.125-mol. Lösung von Glycin und Alanin durchgeführte Messung. Die Kurven sind in Figur 3 (S. 216) dargestellt.

Den Vergleich in dem zur Verfügung stehenden Gebiete $1/\lambda$ 4440—4500 enthält die folgende Tabelle:

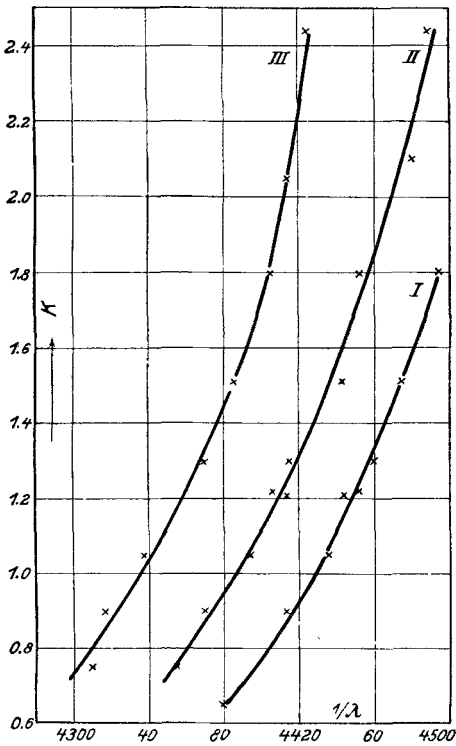
$1/\lambda$	4440	4450	4460	4470	4480	4490	4500
K_1 (Glycin)	0.55	0.61	0.67	0.74	0.80	0.87	0.94
K_2 (Alanin)	0.78	0.85	0.93	1.00	1.10	1.19	1.27
$K_1 + K_2$	1.33	1.46	1.60	1.74	1.90	2.06	2.21
K_3	1.33	1.44	1.55	1.68	1.80	1.95	2.10

Danach ist also optisch keine wesentliche Beeinflussung der beiden gelösten Stoffe aufeinander festzustellen. Zu dem gleichen Ergebnis sind wir noch auf einem andern Wege gekommen. Wenn es sich darum handelt,

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 160, 256 [1926].

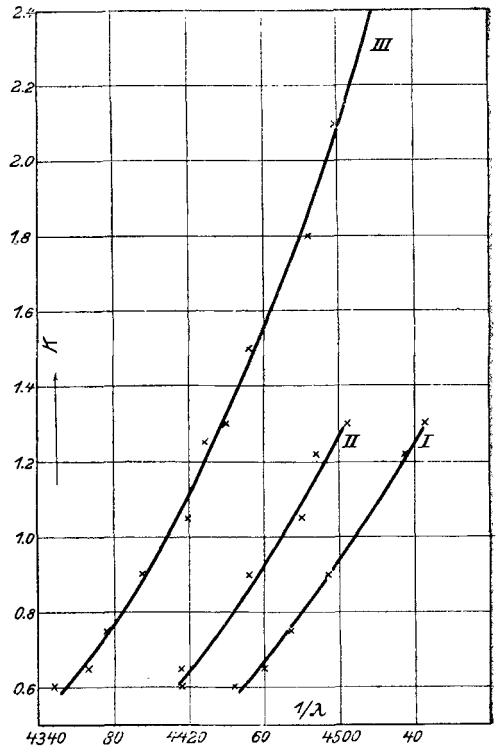
feinere Abweichungen vom additiven Verhalten nachzuweisen, so kann man sich zweckmäßig eines optischen Differentialverfahrens bedienen, das bei sachgemäßer Anwendung schon mit Hilfe der qualitativen Grenzabsorptionsmethode von Hartley-Baly wichtige Schlüsse zu ziehen gestattet¹⁰⁾. Man läßt Lichtstrahlen gleicher Intensität a) durch die getrennten, in zwei hintereinander geschalteten Cuvetten befindlichen Lösungen der beiden Stoffe (die Schichtdicken betragen d_1 und d_2), b) durch die Lösung des Gemisches unter optisch gleichen Bedingungen hindurchgehen, derart, daß in beiden Fällen die gleiche Zahl von Molekülen vom Lichtstrahl getroffen wird; Verschiedenheit der Spektren weist auf gegenseitige Beeinflussung hin. Wir haben diese Methode in folgender Weise angewendet:

Fig. 2.



I. Glycin, $c = 0.25$. II. α -Alanin, $c = 0.25$.
III. Gemisch.

Fig. 3.



I. Glycin, $c = 0.125$. II. α -Alanin, $c = 0.125$.
III. Gemisch.

Die Lösungen I und II befanden sich in einer Doppel-Cuvette, die aus zwei durch eine Quarz-Platte getrennten Glasringen von 1.0 und 0.5 cm Durchmesser gebildet und mit zwei Quarz-Verschlußplatten verschlossen war. Für dieses System wurde die Extinktion in der gewöhnlichen Weise (s. Versuchsteil) bestimmt, wobei das Lösungsmittelspektrum unter Verwendung der gleichen, mit Wasser gefüllten Cuvetten-Anordnung aufgenommen wurde. Dann wurden entsprechende Volumina der Lösungen I und II

¹⁰⁾ s. z. B. K. Schaefer, Ztschr. wiss. Photogr. 8, 212 [1910].

im Verhältnis der angewendeten Schichtdicken gemischt und der K-Wert für die Mischung in derselben Weise ermittelt.

Die durch den Verdünnungsvorgang bedingte Volumänderung kann für diesen Zweck vernachlässigt werden; bei Versuch 6 (s. nächste Tabelle) wurde zudem die Mischung so hergestellt, daß in dem angewendeten Volumen jede Komponente 1-mol., die Volumänderung also ausgeschaltet war. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. a bezieht sich auf die hintereinander geschalteten Lösungen, b auf das Gemisch.

		K = 0.406		K = 0.60	
		λ	I/λ	λ	I/λ
1 a)	0.25-mol. Glycin, $d_1 = 1$ cm, 0.5-mol. Alanin, $d_2 = 0.5$ ccm	2338	4277	2310	4329
1 b)	Mischung von 5 ccm 0.25-mol. Glycin und 2.5 ccm 0.5-mol. Alanin, $d = 1.5$ cm	2338	4277	2315	4320
2 a)	1-mol. Glycin, $d_1 = 1$ cm, 0.5-mol. Alanin, $d_2 = 0.5$ cm	2376	4208	2355	4246
2 b)	Mischung von 5 ccm 1-mol. Glycin und 2.5 ccm 0.5-mol. Alanin, $d = 1.5$ cm	2378	4205	2360	4238
3 a)	0.25-mol. Glycin, $d_1 = 0.5$ cm, 0.5-mol. Alanin, $d_2 = 1$ cm	2360	4237	2343	4268
3 b)	Mischung von 2.5 ccm 0.25-mol. Glycin und 5 ccm 0.5-mol. Alanin, $d = 1.5$ cm	2360	4237	2341	4271
4 a)	0.25-mol. Glycin, $d_1 = 0.5$ cm, 0.25-mol. Alanin, $d_2 = 1$ cm	2320	4310	2304	4340
4 b)	Mischung von 5 ccm 0.25-mol. Alanin und 2.5 ccm 0.25-mol. Glycin, $d = 1.5$ cm	2322	4307	2306	4337
5 a)	0.25-mol. Glycin, $d_1 = 1$ cm, 0.25-mol. Alanin, $d_2 = 0.5$ cm	2318	4314	2293	4361
5 b)	Mischung von 5 ccm 0.25-mol. Glycin und 2.5 ccm 0.25-mol. Alanin, $d = 1.5$ cm	2317	4316	2293	4361
6 a)	2-mol. Glycin, $d_1 = 0.5$ cm, 1-mol. Alanin, $d_1 = 1$ cm	2432	4112	2395	4176
6 b)	Mischung von Glycin und Alanin, c = je 1-mol., $d = 1$ cm	2431	4113	2394	4177

Schließlich ist auch für jede der einfachsten Aminosäuren Glycin und Alanin die Absorption unabhängig von der Konzentration, es gilt mit andern Worten das Gesetz von Beer; für Alanin wurde das nur innerhalb des kleinen Konzentrations-Bereiches 0.5 und 0.25, für Glycin im Intervall 1.0 und 0.1 festgestellt.

In der folgenden Tabelle sind zugehörige Werte von $\log \epsilon$ und λ verzeichnet.

α -Alanin in Wasser.						
$\log \epsilon$	0.688	0.784	0.924	1.00	1.06	1.087
c = 0.5-mol.	2265	2246	2236	2217	2206	2202
c = 0.25-mol.	2268	2248	2236	2218	2210	2202
Glycin in Wasser.						
$\log \epsilon$	0.483	0.766	0.786	0.924	1.001	1.087
c = 1.0-mol.	2267	2223	2219	2204	2190	2172
c = 0.1-mol.	2268	2221	2218	2204	2191	2175

Die Abweichungen liegen völlig innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

Nach allem verhalten sich somit, im Gegensatz zu den Resultaten von Abderhalden und Haas, die Gemische von Glycin und Alanin

optisch additiv. Damit ist natürlich noch nicht bewiesen, daß nicht etwa in konzentrierten Lösungen Verbindungen der beiden Säuren vorhanden sind. Um hierüber vorläufig Aufschluß zu erhalten, haben wir das osmotische Verhalten der wäßrigen Lösungen von Glycin und Alanin, sowie ihrer Gemische untersucht. Die Ergebnisse der Gefrierpunkts-Messungen¹¹⁾ sind in der folgenden Tabelle enthalten (die Aminosäuren wurden stets in 20 g Wasser gelöst).

Versuch 1.		Versuch 2.	
Gewicht des Glycins ..	0.3412, c = 0.227	Gewicht des Alanins	0.6418, c = 0.360
Δ_1 beobachtet	0.425 ⁰	Δ_1 beobachtet	0.689 ⁰
Δ_1' berechnet	0.423 ⁰	Δ_1' berechnet	0.670 ⁰
Gewicht des Alanins ..	0.5322, c = 0.299	Gewicht des Glycins	0.686, c = 0.457
Δ_2' berechnet	0.556 ⁰	Δ_2' berechnet	0.850
Δ'' der Mischung beob.	0.986 ⁰	Δ'' der Mischung beob. .	1.490
$\Delta_1' + \Delta_2'$	0.979 ⁰	$\Delta_1' + \Delta_2'$	1.520
Versuch 3.			
Gewicht des Alanins	0.6896, c = 0.387		
Δ_1 beob.	0.730 ⁰		
Δ_1' ber.	0.720 ⁰		
Gewicht des Glycins	0.6018, c = 0.401		
Δ_2' ber.	0.746 ⁰		
Δ'' der Mischung	1.445 ⁰		
$\Delta_1' + \Delta_2'$	1.466 ⁰		

Bei Versuch 1 wurde zuerst Glycin, dann Alanin eingetragen, bei 2 und 3 in umgekehrter Reihenfolge verfahren. Die berechneten Gefrierpunktsdepressionen Δ_1' stimmen mit den gefundenen angenähert überein, ebenso entfernen sich die gefundenen Depressionen Δ'' für die gemischten Lösungen nicht wesentlich von den berechneten Werten $\Delta_1' + \Delta_2'$.

Somit weisen auch die Gefrierpunkts-Bestimmungen in Übereinstimmung mit den Absorptionsmessungen darauf hin, daß sich die Säuren in Lösung nicht wesentlich gegenseitig beeinflussen. Ein derartiges Verhalten war auch mit Rücksicht auf die Konstitution der Verbindungen bis zu einem gewissen Grade zu erwarten. Die gelösten aliphatischen Aminosäuren sind als Dipole den analogen Salzen: Ammonium-acetat und Ammonium-propionat vergleichbar¹²⁾. Ebenso wenig wie sich diese in Lösung wesentlich beein-

¹¹⁾ Die Versuche erheben keinen Anspruch auf Präzisionsmessungen und wurden mit der üblichen Beckmannschen Apparatur ausgeführt. Da aber größere Unterkühlungen sorgfältig ausgeschlossen wurden, dürften die Resultate auf etwa 2% genau sein.

¹²⁾ Man kann die Frage aufwerfen, ob sich in den wäßrigen Lösungen der aliphatischen Aminosäuren infolge der elektrischen Felder der Dipole ein Einfluß auf die Lösungsmittel-Moleküle, d. i. die Erscheinung der Elektrostriktion im Sinne von Drude und Nernst, nachweisen läßt. Mit Hrn. J. Bresser wurde das molare Lösungsvolumen p einer Reihe von Ampholyten untersucht. Bei Glycin ergab sich ein ähnliches Verhalten wie es bei stark dissoziierten Salzen beobachtet wurde: Das Lösungsvolumen nimmt mit steigender Verdünnung ab:

Prozentgehalt p	0.5	1.0	1.5	4.3	9.68	19.21
φ (20 ⁰) (aus d_4^{20})	42.70	42.93	43.22	43.28	43.96	45.10 ccm

Unterhalb eines Prozentes an gelöster Substanz scheint die Abnahme übrigens noch stärker hervorzutreten. Dieses Verhalten könnte man im Sinne eines Feldeinflusses

flussen werden — von gegenseitigen elektrostatischen Einflüssen abgesehen —, ebensowenig ist auch bei den gewissermaßen intramolekular dissoziierten Aminosäuren eine gegenseitige Beeinflussung in größerem Umfang wahrscheinlich, in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

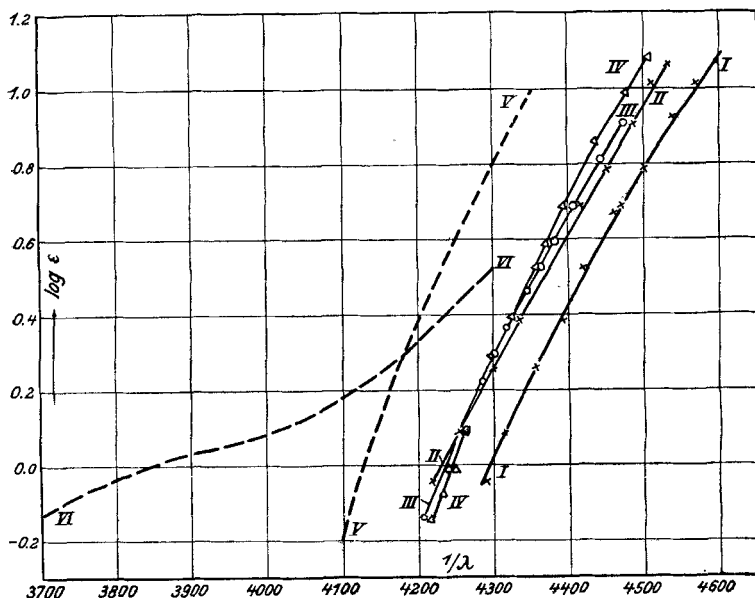
Selbstverständlich werden sich zwei Aminosäuren $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$ und $\text{NH}_2 \cdot \text{R}' \cdot \text{COOH}$ stets in ihren Dissoziationsverhältnissen beeinflussen, da ihre Dissoziationskonstanten, z. B. k_a voneinander verschieden sein werden; dieser Einfluß ist auch berechenbar bei dem Gemisch des Glycins und Alanins ($k_a = 1.8 \times 10^{-10}$ bzw. 1.9×10^{-10}), jedoch gering und optisch nicht mehr nachweisbar. Das optische Verhalten zweier Aminosäuren, die sich in ihren Dissoziationskonstanten wesentlich voneinander unterscheiden, wird später im Zusammenhang mit anderen Messungen eingehend erörtert.

III. Homologe Aminosäuren:

Optische Effekte der Salzbildung.

Die Absorptionsspektren der ersten vier α -Aminosäuren sind in der folgenden Kurventafel 4 wiedergegeben. Die größte Differenz zeigen α -Amino-

Fig. 4.



- I. Glycin, $c = 0.5$. II. α -Alanin, $c = 0.5$. III. α -Amino-*n*-buttersäure, $c = 0.5$
 IV. α -Amino-*i*-buttersäure, $c = 0.5$.
 V. α -Amino-*n*-buttersäure } nach Abderhalden.
 VI. α -Amino-*i*-buttersäure }

deuten, wenn nicht beim Betain ein entgegengesetztes Verhalten, nämlich eine Zunahme der g -Werte mit steigender Verdünnung, beobachtet wäre. Dies Verhalten würde für die Tammanische Ansicht (Ztschr. physikal. Chem. 21, 529 [1896]) sprechen, daß das berechnete Lösungsvolumen infolge seines komplizierten Charakters nicht geeignet ist, die tatsächlichen Volumenverhältnisse eines gelösten Stoffes in der Lösung darzustellen; über die Versuche wird demnächst berichtet.

propionsäure und Glycin. Ob der Verlauf der letzten drei Säuren bei niederen ϵ -Werten unserem Befunde genau entspricht, ist wegen gewisser Schwierigkeiten der Messungen und Erzielung des extremen Reinheitsgrades der Präparate etwas unsicher. Sicher ist aber, daß die Messungen Abderhaldens unrichtig sind, dessen Resultate in der Figur 4 eingezeichnet sind; die Differenzen mit unsern Messungen betragen bei der α -Amino-*n*-buttersäure über 100, bei der Isosäure teilweise 400 Einheiten. Eine derartige Abweichung in den Absorptionen zweier Verbindungen, die sich lediglich durch Stellungsisomerie in einem Alkyl unterscheiden, war a priori völlig unwahrscheinlich. Wäre diese von Abderhalden gefundene Abweichung reell, so wäre man bei der Sicherheit, mit der aus Absorptionsmessungen Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden dürfen, berechtigt, auf eine völlig verschiedene Konstitution der beiden Säuren zu schließen, was aber von vornherein unwahrscheinlich war. In der Tat differieren die Werte der normalen und der Isosäure nur wenig voneinander.

Die Umwandlung der Aminosäuren in die Alkalisalze bzw. die Ionen $\cdot\text{NH}_3 \cdot \text{R} \cdot \text{COO}' \rightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COO}'$ hat bei allen vier Säuren eine starke Rotverschiebung zur Folge (s. Fig. 5 auf S. 221), wie das schon früher¹⁾ für die Piperidino-essigsäure nachgewiesen wurde; nach den damaligen Ausführungen läßt sich gerade auf Grund dieser Tatsache die konstitutive Verschiedenheit zwischen dem freien Ampholyten und seinem Alkalisalze anschaulich dartun¹³⁾.

In der folgenden Tabelle sind die Differenzen zwischen den Wellenzahlen

$$1/\lambda(\text{Na} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2) - 1/\lambda(\text{H} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2) = \Delta$$

für verschiedene ϵ -Werte berechnet. Die Δ -Werte sind bei den einzelnen Aminosäuren wenig verschieden und nehmen mit höheren ϵ -Werten gleichmäßig zu.

$\log \epsilon$	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Δ -Glycin	110	120	145	160	185	205
Δ -Alanin	100	115	135	155	175	190
Δ - α -Amino- <i>n</i> -buttersäure	115	120	130	150	170	195
Δ - α -Amino- <i>i</i> -buttersäure	125	135	140	165	170	190

Sämtliche Natriumsalze wurden in 0.5-mol. Lösung mit einem Überschuß von 0.5 Molen NaOH untersucht.

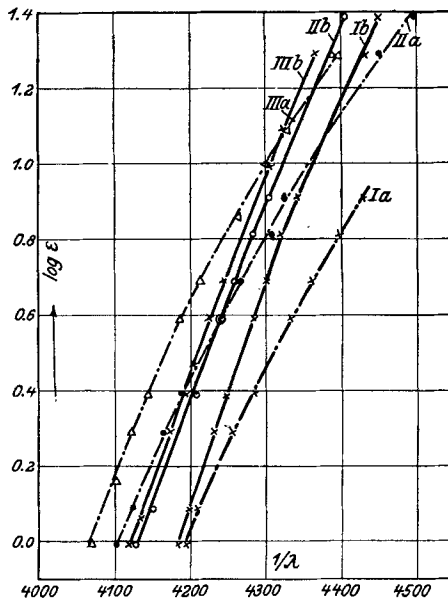
Die Absorptionskurven der Chlorhydrate sind zugleich mit denen der Natriumsalze in Figur 5 dargestellt. Wegen der Hydrolyse erhielten die 0.5-mol. Lösungen einen Zusatz an Salzsäure von 50%.

Bei der früher untersuchten Piperidino-essigsäure, die als tertiäre Aminosäure wohl nicht direkt mit den hier studierten Säuren vergleichbar ist, absorbiert in dem untersuchten Bereich: $\log \epsilon: -0.2$ bis $+1.0$ das Anion $\text{C}_5\text{H}_{11} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}'$ (Natriumsalz) wesentlich stärker als das Kation $\text{C}_5\text{H}_{11} > \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Chlorhydrat); aus dem Verlauf der Kurven — die Kurve des Anions verlief wesentlich steiler als die des Kations — könnte

¹³⁾ Wesentlich später sind Abderhalden und Haas zu dem gleichen Resultat gekommen. Wenn diese (Ztschr. physiol. Chem. **164**, 2 [1926]) schreiben: „nachdem wir den größten Teil unserer Versuche beendet hatten, erschien die Arbeit von Ley und Volbert, B. **59**, 2119 [1926], in der an anderen Ampholyten ähnliche Versuche beschrieben werden“, so entspricht das nicht den Tatsachen. Die spektroskopischen Versuche über Piperidino-essigsäure sind von Hrn. Zschacke schon 1923 beendet und wurden 1924 publiziert (B. **57**, 1700 [1924]).

man schließen, daß beide im Gebiete sehr kleiner ϵ -Werte sich schneiden würden. Diesem Verhalten entspricht weitgehend die Absorption des Glycin-Anions und -Kations $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}'$ und $\cdot\text{NH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (s. Kurve Ia und Ib Figur 5). Der Schnittpunkt beider Kurven dürfte bei -0.2 ($\log \epsilon$) liegen. Mit steigender Kohlenstoffzahl in der Gruppe R rückt der Schnittpunkt der Kurven für $\text{NH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{COO}'$ und $\cdot\text{NH}_3\cdot\text{R}'\cdot\text{COOH}$ nach größeren ϵ -Werten; er liegt für $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COO}'$ und $\cdot\text{NH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ bei etwa 0.6 ($\log \epsilon$) und für $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COO}'$ und $\cdot\text{NH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ bei etwa 1.1 ($\log \epsilon$). Die Kurven des Natriumsalzes und des Chlorhydrates der α -Amino-*i*-buttersäure, die denen der *n*-Verbindung sehr ähnlich sind, wurden nicht besonders gezeichnet.

Fig. 5.



- Ia. Glycin-Chlorhydrat, $c = 0.5$. Ib. Glycin-Natrium, $c = 0.5$.
 IIa. α -Alanin-Chlorhydrat, $c = 0.5$. IIb. α -Alanin-Natrium, $c = 0.5$.
 IIIa. α -Amino-*n*-buttersäure-Chlorhydrat, $c = 0.5$.
 IIIb. α -Amino-*n*-buttersäures Natrium, $c = 0.5$.

Diese Gesetzmäßigkeiten von vorläufig völlig empirischem Charakter werden sich erst erklären lassen, wenn es gelingt, den Verlauf der Kurven im kurzwelligeren Ultraviolett, vor allem die hier zu erwartende Absorptionsmaxima, festzustellen.

IV. Zur Versuchs-Technik.

Die Absorptionsmessungen geschahen durch Kombination der V. Henri'schen Methode mit der Drahtnetz-Methode Winthers unter Benutzung der im hiesigen Institute gewonnenen Erfahrungen¹⁴⁾. Die verwendeten Amino-

¹⁴⁾ s. Ley und Volbert, Ztschr. physikal. Chem., Cohen-Festband, S. 308 [1927].

säuren waren meist Kahlbaumsche reinste Präparate, die durch wiederholtes Umkrystallisieren bis zu konstanten Absorptionswerten vorher gereinigt waren.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Seiten fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unsern aufrichtigen Dank aus.

33. Edmund O. von Lippmann: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen¹⁾.

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

I. Vorkommen von Citronensäure und Glykonsäure.

Beim Entleeren eines im Spätsommer frisch gekalkten Zuckermagazins, in dem dann, nach gutem Austrocknen, längere Zeit und zuletzt bei großer Hitze minderwertiger Rohzucker gelagert hatte, bemerkte der Aufseher beim Abräumen der Säcke an einigen Stellen der Wände harte Krusten, die im auffallenden Lichte lebhaft glitzerten und sich leicht ablösen ließen oder auch von selbst abbröckelten; die Hauptmenge wurde leider verschleudert, wie meist in derlei Fällen. Die Untersuchung des Restes ergab, daß hauptsächlich das Calciumsalz der Citronensäure vorlag, aus dem diese auf üblichem Wege ohne weiteres ganz rein gewonnen werden konnte; sie bildete, gut getrocknet, schöne klare Krystalle vom Schmp. 153°, besaß alle wohlbekannten Eigenschaften der Substanz und enthielt 37.34% C, 4.22% H (ber. für $C_6H_8O_7$, C 37.50, H 4.17%). Neben diesem unlöslichen Calciumsalze war noch ein in Wasser lösliches vorhanden, das gut krystallisierte und sich als jenes der α -Glykonsäure erwies: gef. 9.38% Ca (ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ 9.30% Ca); das aus ihm dargestellte Lacton schied sich in schönen Krystallen vom Schmp. 136° ab und enthielt 40.34% C, 5.68% H (ber. für $C_6H_{10}O_6$ C 40.43, H 5.66%). Beide Säuren entstanden wohl zweifellos aus dem Zucker oder Invertzucker des ausgesickerten Sirups durch Oxydations-Gährung unter dem Einfluß gewisser Mikroben, doch waren solche bei der Prüfung durch einen Sachverständigen nicht mehr sicher nachweisbar oder gar erkennbar; bemerkt sei, daß einen ganz ähnlichen Fall, bei dem es sich jedoch nur um α -Glykonsäure handelte, schon V. Staněk²⁾ 1909 beschrieb und die Säure, sowie mehrere ihrer Derivate rein darstellte.

II. Vorkommen von Tricarballoylsäure.

Bei Verarbeitung noch recht unreifer Rüben in einer norditalienischen Zuckerfabrik schieden sich nach Betriebsbeginn in den Saftvorwärmern dünne, sehr harte Krusten eines Calciumsalzes ab, die den Gang der Verarbeitung außerordentlich störten, sich aber glücklicherweise nur wenige Tage lang bemerklich machten. Eine vom damaligen Direktor, Hrn. Dr. H. Büttner, übersandte Probe wurde in der schon früher öfters beschriebenen Weise aufgearbeitet und ergab als einzigen, wesentlichen und ohne Schwierigkeit faßbaren Bestandteil Tricarballoylsäure; sie krystallisierte in durch-

¹⁾ vergl. B. 60, 191 [1927].

²⁾ Ztschr. Zucker-Ind. Böhmen 33, 547.