

Nachtrag zu der am 7. Jänner gemachten Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure.

Von **Ernst Brücke.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1881.)

Der besagten Mittheilung und der Berichtigung vom 20. Jänner habe ich Folgendes hinzuzufügen: Ich löste die Substanz, wie ich sie in diesen Berichten Bd. LXXXIII, 3. Abtheilung, S. 7 beschrieben habe, und wie sie mir als Rest geblieben war, ohne zu Erwärmen in Wasser auf, dem ich Ammoniak hinzugefügt hatte. Nach vollendeter Lösung neutralisirte ich den nicht beträchtlichen Überschuss des letzteren genau mit Essigsäure und goss unter Umrühren die so erhaltene Flüssigkeit in eine grössere Menge Weingeist von 95 Volumprocent.

Anfangs trat nur eine geringe Trübung ein; dann aber wurde dieselbe stärker und stärker und endlich ballte sie sich zu einem wolkigen Niederschlage, der sich sehr langsam senkte.

Nachdem dies geschehen war, sammelte ich den letzteren auf dem Filtrum.

Dieser, den flockigen Niederschlägen, welche ich früher von der Säure erhalten hatte, schon in seinem Aussehen ganz unähnliche Niederschlag bestand, wie zu erwarten war, nicht aus der Säure als solcher, sondern aus einer Ammoniakverbindung derselben. Als ich eine Probe desselben frisch vom Filtrum nahm, löste sie sich mit Wasser übergossen auf, und als ich jetzt Essigsäure hinzufügte, so fiel die Säure wieder heraus, und zwar, wie sich später zeigte, mit ihren früheren Eigenschaften. Ich habe in Rücksicht auf die letzteren meiner Publication vom 7. Jänner nichts hinzuzufügen, da ich wegen des beschränkten Materiales nur die alten Versuche wiederholte und keine neuen angestellt habe.

Obgleich uns nun hier weder Krystallform, noch Schmelzpunkt, noch Siedepunkt zur Seite steht, so scheint mir aus dem bisher Gesagten doch hervorzugehen, dass die Säure als solche existirt, und dass man sie so weit rein darstellen kann, dass sie für eingehendere chemische Untersuchungen geeignet ist.

Es ist doch in der That sehr unwahrscheinlich, dass ein Gemenge alles das durchmachen sollte, was die Substanz bereits durchgemacht hatte, und dass dann die Ammoniakverbindungen der Gemengtheile, oder ein Gemengtheil und die Ammoniakverbindung des anderen, sich mit einander so aus der weingeistigen Lösung ausscheiden sollten, dass bei der Zersetzung des Niederschlages durch eine Säure wiederum dasselbe Gemenge mit denselben Eigenschaften erhalten wird.

In Rücksicht auf die Beschaffenheit dieses Niederschlages und die Reindarstellung der Säure aus demselben will ich noch einige Worte hinzufügen.

Er stellt eine durchscheinende, in dünnen Schichten durchsichtige, halb kleisterartige, halb gelatinöse Masse dar. Anfangs enthält er noch sehr viel Weingeist, der indessen mehr und mehr, wenn auch keinesweges vollständig, abtropft.

Auf ein feuchtes blaues Lackmuspapier geworfen, macht er einen rothen Fleck, und seine wässerige Lösung, die selbstredend gleichfalls Lackmus röthet, entfärbt eine verdünnte Lösung von rosolsaurem Ammoniak. Als ich aber in das weingeistige Filtrat etwas Rosolsäure warf, so löste sie sich darin mit zwiebelrother Farbe, während sie sich in dem zu dem Versuche verwendeten Weingeist mit rein gelber Farbe löste. Während also zwei neutrale Flüssigkeiten gemischt wurden, war der Niederschlag sauer, die denselben umspülende Flüssigkeit alkalisch geworden.

Da der wässerigen Lösung, die ich in den Alkohol hineingegossen hatte, etwas Essigsäure zugesetzt war, um den Überschuss an Ammoniak im Lösungsmittel zu sättigen, so war es denkbar, dass sich durch Diffusion die Essigsäure mehr in den Niederschlag gezogen hatte, das mit ihr vorher verbundene Ammoniak in der Flüssigkeit geblieben war. Die Möglichkeit eines solchen Vorganges ist nach den Erfahrungen, die wir über Diffusion besitzen, nicht von der Hand zu weisen. Näher liegt

aber wohl die Annahme, dass unsere Säure selbst zwei Ammoniumverbindungen eingeht, von denen die eine, die normale, in Weingeist leichter löslich, die andere, die saure, in Weingeist schwerer löslich ist, und dass das Lösungsmittel eine theilweise Zersetzung des neutralen Salzes hervorrief. Bedenken erregt es nur, dass man dabei unserer doch nur schwachen Säure noch für das zweite Ammoniakmolekül eine solche Anziehung zutrauen soll, dass sie es der damit verbundenen Rosolsäure entzieht.

Zur weiteren Reinigung dieser Verbindung würde gewiss das rationellste Verfahren sein den Weingeist abzusaugen, sie wieder in wenig Wasser aufzulösen und ein zweites Mal durch Alkohol zur Ausscheidung zu bringen; ich musste aber, da dies nur unter grossem Verlust hätte geschehen können, um mein Material zu schonen, davon absehen. Auch Waschen konnte ich den Niederschlag nur unter grossem Verlust, und ich versprach mir ausserdem bei der gelatinösen Beschaffenheit desselben nicht viel davon. Ich hob deshalb das Filtrum aus dem Trichter, schob es in zwei grössere, trockene, alternirend in einander gesteckte Filtra und bog den Rand um. Das Ganze legte ich unter eine gut schliessende, aber nicht evacuirte Glocke. Die äusseren Filtra wurden so lange gewechselt bis der Weingeist nahezu aufgesaugt war, ich liess aber dabei den Niederschlag nicht austrocknen. Nun brachte ich ihn wieder in wässrige Lösung und wiederholte mit dieser, beziehungsweise mit der aus ihr abgeschiedenen Säure oder deren mittelst Ammoniak bewirkter und neutralisirter Lösung meine früheren Versuche.

Es war mir auffallend, dass beim Ausfällen der Säure die Ausbeute für das Auge viel reichlicher ausfiel, als ich nach dem Aussehen des in der weingeistigen Lösung erschienenen Niederschlages erwartet hatte. Es hing dies wahrscheinlich damit zusammen, dass jetzt der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Niederschlages und dem der Flüssigkeit grösser war.

Über den von mir vermutheten zweiten Bestandtheil kann ich nichts Sicheres aussagen, und ich muss die Möglichkeit offen lassen, dass ich durch eine Veränderung, welche die Säure selbst beim Eindampfen ihrer weingeistig-ammoniakalischen Lösung und Trocknen im Wasserbade erlitten hatte, auf einen Irrweg geführt worden bin. Bemerken will ich noch, dass ich beim Aufarbeiten

des weingeistigen Filtrats, beziehungsweise seines Rückstandes ein Verfahren gesucht und gefunden habe, um die Säure aus einer wässerigen Flüssigkeit möglichst vollständig zu entfernen, ein Verfahren freilich, durch welches auch viel Anderes mit entfernt wird. Ich fällte erst mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirte. Als ich nun Phosphorwolframsäure hinzufügte, so entstand noch einmal eine Trübung, von der die Kupferprobe nachwies, dass sie unserer Säure angehörte. Letztere konnte ich in der Flüssigkeit nicht mehr nachweisen, nachdem ich auch von dieser Trübung abfiltrirt hatte.
