

Über Phosphorwolframate einiger Aminosäuren

von

Mag. pharm. **M. Barber.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Zd. H. Skraup hat gefunden, daß entgegen der landläufigen Annahme, nach welcher nur Diaminosäuren durch Phosphorwolframsäure ausgefällt werden, auch Monoamino-säuren schwer lösliche und kristallisierte Phosphorwolframate geben. Bei partieller Fällung von hydrolysiertem Eiweiß oder Gelatine enthalten die späteren Niederschläge sehr erhebliche Mengen Glycocoll und Alanin. Es schien deshalb von Interesse, festzustellen, wie sich die reinen Monoamino-säuren gegen das genannte Reagens verhalten und welche Zusammensetzung und Löslichkeit ihre Doppelverbindungen haben.

Die Löslichkeit der in dieser Untersuchung beschriebenen Phosphorwolframate von Glycocoll, Alanin, Asparagin und Asparaginsäure in Wasser, absolutem und verdünntem Weingeist ist:

In 100 Teilen des Lösungsmittels werden von den Phosphorwolframaten gelöst

	in Wasser	in abso- lutem Alkohol	in 80prozen- tigem Alkohol
Glycocoll	4·5	14·4	21·3
Alanin	15·7	19·4	27·6
Asparagin	6·8	150	400
Asparaginsäure	3	240	400

Es sei bemerkt, daß die besonders große Löslichkeit der meisten Phosphorwolframate in verdünntem Weingeist im hiesigen Institut schon bei verschiedenen präparativen Arbeiten beobachtet worden ist.

Bisher hat sich nur ein Autor¹ mit der eingehenden Untersuchung einer dieser Verbindungen (Argininphosphorwolframat) beschäftigt. Schulze und Winterstein² haben das Verhalten einiger Aminosäuren gegen Phosphorwolframsäure zwar zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung gemacht, kommen jedoch rücksichtlich des Glycocolls, Tyrosins und Leucins zu negativen Ergebnissen, während sie bei Phenylalanin wohl eine Verbindung isolierten, dieselbe aber nicht näher untersuchten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten folgender Aminosäuren gegen Phosphorwolframsäure: Glycocoll, Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Tyrosin und Leucin. Im allgemeinen wurde so verfahren, daß entweder eine gesättigte wässrige Lösung der betreffenden Säure mit einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung versetzt oder daß die organische Substanz in der erwärmten Phosphorwolframsäurelösung gelöst wurde, derart, daß sich organische Substanz und Phosphorwolframsäure im Verhältnis 1:10 befanden, da Vorversuche ergaben, daß unter diesen Bedingungen Kristallisationen zu erzielen waren. Gleichzeitig wurden auch Versuche in 5prozentiger schwefelsaurer Lösung gemacht. Bei einigen der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen, wie z. B. bei der Glycocollverbindung, war Schwefelsäure nicht nachweisbar, bei andern wieder, wie bei der Glutaminsäure- und der Asparaginsäureverbindung, trat deutliche Schwefelsäurereaktion ein. Solche Produkte wurden nicht näher untersucht. Von den in Untersuchung gezogenen Aminosäuren ergaben nur Glycocoll, Asparagin, Asparaginsäure und Alanin wohldefinierte Verbindungen, während bei Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin solche nicht isolierbar waren.

¹ Gulewicz, Zeitschr. für physiol. Chemie, 27, p. 192 ff.

² Ibidem, 33, p. 574.

Die Beobachtungen hinsichtlich des Tyrosins und Leucins stimmen, wie am Schluß ausgeführt, mit den von Schulze und Winterstein¹ publizierten überein.

Die Versuche mit Asparagin führten zwar unter gewissen Bedingungen zu Verbindungen von konstanter Zusammensetzung, es zeigte sich jedoch, daß dieselben durch Wasser bei höherer Temperatur zersetzt und im Tageslichte zu bläulich gefärbten Verbindungen reduziert werden, welche letztere Blaufärbung auf eine Reduktion der freien Wolframsäure schließen läßt, während die andern untersuchten organischen Phosphorwolframate nicht in dem Grade lichtempfindlich sind. Ähnlich liegen hier die Verhältnisse bei der Glutaminsäure, mit dem Unterschiede, daß es bei derselben überhaupt nicht gelungen ist, Verbindungen von einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten. Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen war bei Glycocoll eine solche von der Formel $(C_2H_5NO_2)_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3$, bei Alanin $(C_3H_7NO_2)_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ und bei Asparagin $(C_4H_8O_3N_2)_5 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 22WO_3$. Bezüglich der Formel der Asparaginsäureverbindung sei auf den speziellen Teil verwiesen.

Aus diesen Formeln ist ersichtlich, daß die beiden homologen Verbindungen — Glycocoll und Alanin — auch analog zusammengesetzte Phosphorwolframate geben, daß dagegen die Aminoderivate der Dicarbonsäuren, wie Asparaginsäure und deren Amid, Phosphorwolframate liefern, in denen das Verhältnis von P_2O_5 zu WO_3 ein verändertes ist (1:11). Da aus den höheren Homologen der Aminoderivate der Mono-, beziehungsweise Dicarbonsäuren (Leucin, beziehungsweise Glutaminsäure) keine gut definierten Verbindungen zu erhalten waren, scheint die längere Kohlenstoffkette der Bildung solcher Verbindungen hinderlich zu sein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sterische Gründe dabei in Frage kommen. Daß aber die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen auf die Zusammensetzung der bezüglichen Produkte modifizierend wirkt, ist nach den Arbeiten von Grossmann und Krämer² nicht unwahrscheinlich. Dieselben haben nämlich gefunden, daß

¹ L. c.

² Zeitschr. für anorg. Chemie, XXXXI, p. 43.

Wolframsäure mit Polycarbonsäuren komplexe Verbindungen liefert, während Monocarbonsäuren nach ihren Angaben nicht zu solchen führen.

Eine gewisse Schwierigkeit bot die Reinigung und die Analyse der einzelnen Substanzen, die Reinigung insofern, als die entstehenden Verbindungen alle mehr oder minder wasser-, alkohol- und ätherlöslich sind und beim Nachwaschen Lösung, bisweilen auch Zersetzung eintritt. Daß die Phosphorwolframsäure sowie ihre Derivate in gelöstem Zustand ein besonderes Verhalten zeigen, geht aus den Arbeiten *Friedheim's*¹ und *Sobolew's*² hervor. Nach denselben verhalten sich die Phosphorwolframate weder als reine Doppelsalze noch als einfache isomorphe Mischungen, ohne aber auch rein die Eigenschaften komplexer Verbindungen zu zeigen. Aus früheren Arbeiten *Kehrmann's*³ ist ferner bekannt, daß Phosphorwolframate unter Einwirkung verschiedener Reagenzien saurer oder alkalischer Natur in Salzreihen gespalten werden, die ihrerseits durch gleiche Mittel neuerdings solchen Zerlegungen unterworfen sind. Ähnliches Verhalten hat der gleiche Autor bezüglich der Phosphorwolframate von Alkaloiden und stickstoffhaltigen Basen konstatiert,⁴ welche zwar nicht durch Säuren, wohl aber durch Basen zu neuen Verbindungen gespalten werden. Bei den Verbindungen der vorliegenden Untersuchungen scheint bereits Wasser solche Zersetzungen zu bewirken. Um solche möglichst zu vermeiden, wurden die erhaltenen Kristallisationen scharf abgesaugt, mit etwas eisgekühltem Wasser rasch nachgewaschen, hierauf abgepreßt und getrocknet.

Was die Schwierigkeit der Analyse anlangt, so liegt dieselbe in der Unzulänglichkeit der bisher bekannten Trennungsmethoden der Phosphor- von der Wolframsäure, was um so mehr ins Gewicht fällt, als gerade bei der komplizierten Zusammensetzung der Phosphorwolframate nur eine scharfe Trennungsmethode eine halbwegs einwandfreie Formulierung

¹ Berl. Ber., XXIV, 1173; XXV, 1505, 1530, 2600.

² Zeitschr. für anorg. Chemie, XII, 30; XVIII, 389.

³ Ibidem, VI, 387.

⁴ Ibidem, I, 443.

ermöglicht. Schon K e h r m a n n macht darauf aufmerksam, daß die Umwandlung gewisser labiler Phosphorwolframate aus analytischen Gründen schwer festzustellen ist.¹ Es ruft nämlich schon eine geringe Änderung des Phosphorsäuregehaltes eine beträchtliche Änderung des Verhältnisses $P_2O_5 : WO_3$ hervor.

Da nun eine der wichtigsten Aufgaben dieser Untersuchung die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Phosphorwolframate war, so mußten die vorliegenden analytischen Methoden einer Überprüfung unterzogen werden, wobei sie sich für die vorliegenden Zwecke als unzureichend erwiesen. Sowohl die ältere, von Berzelius herrührende Trennung² durch Salpetersäure, Magnesiamixtur und Quecksilberoxydulnitrat, die von Gibbs bei seiner ersten Arbeit über Phosphorwolframsäure³ angewendet und später von Brandhorst und Kraut⁴ bei ihren Untersuchungen wieder herangezogen wurde (wobei die letzteren allerdings zugeben, daß die Schärfe der Wolframfällung keine strenge ist⁵), als auch die Kehrman'sche⁶ Methode mit Ätznatron und endlich die neuerdings bei einfachen Wolframat in Anwendung kommende Trennung nach Jannasch und Bettges⁷ mittels Hydrazinchlorhydrats lieferten so verschiedenartige und wechselnde Resultate, daß sie nicht in Anwendung gebracht werden konnten. Als Beleg hiefür mögen die weiter erwähnten Resultate gelten. Solche Bestimmungsmethoden, welche wie die letzterwähnte zur Abscheidung des Wolframs aus einfachen Wolframat dienen, wurden der Trennung von Phosphor und Wolframsäure anzupassen versucht. Da in den untersuchten Verbindungen stets organische Substanz enthalten war, mußte bei einigen Methoden der Trennung und Bestimmung der Phosphor- und Wolframsäure die Zerstörung der

¹ Zeitschr. für anorg. Chemie, I, 434; VI, 387.

² Berzelius, Lehrbuch der Chemie, III. Aufl. vom Jahre 1841, Bd. X, p. 30.

³ Berl. Ber., X, 1385.

⁴ Liebig's Annalen, 249 (1888), p. 373.

⁵ Ibidem, p. 375.

⁶ Berl. Ber., XX, p. 1813.

⁷ Jannasch, Prakt. Leitfaden der Analyse, II. Aufl., p. 163.

organischen Substanz vorausgehen, was durch Schmelzen mit Soda-Salpeter bewirkt wurde.

Erst durch die Modifikation der von Sprenger¹ veröffentlichten Methode der Fällung der Wolframsäure mittels Gerbsäurelösung gelang es, befriedigende Resultate zu erzielen. Die von Sprenger hierbei benützte Fällung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid und Ammoniumacetat erwies sich zwar als unbrauchbar, wohl aber war die direkte Fällung mit molybdänsaurem Ammonium gut ausführbar. Die Filtrate waren alle wolfram-, beziehungsweise phosphorfrei, so daß diese Methode als die zuverlässigste unter den bestehenden bezeichnet werden kann.

Endlich sei noch hervorgehoben, daß der Wassergehalt der dargestellten Phosphorwolframate — ähnlich wie der der anorganischen — ein innerhalb großer Grenzen schwankender ist, weshalb der Formulierung der einzelnen Verbindungen die kristallwasserfreien Substanzen zu Grunde gelegt wurden. Die Anzahl der Moleküle Kristallwasser wurde aus dem Mittel der Wasserbestimmungen der betreffenden Verbindungen berechnet und findet sich im experimentellen Teile bei den einzelnen Substanzen erwähnt.

Experimenteller Teil.

I. Methoden der Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure.

Der Prüfung der verschiedenen Trennungsmethoden wurde die Verbindung von Glycocoll mit Phosphorwolframsäure zu Grunde gelegt, nachdem aus den Elementaranalysen (siehe diese) der verschiedenen Fraktionen dieser Verbindung deren Einheitlichkeit festgestellt worden war. Von der Verwendung bloßer Phosphorwolframsäure zu diesem Zwecke wurde Abstand genommen, weil es sich bei allen vorliegenden Untersuchungen um die Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure in Gegenwart organischer, die Trennung möglicherweise beein-

¹ Journal für prakt. Chemie, 130 (22), p. 421.

flussender Substanzen gehandelt hat und eine Methode, die auch in solchem Falle zum Ziele führt, ermittelt werden sollte.

Die Prüfung der einzelnen Methoden gab folgende Resultate:

Methode a). Kehrman'sche Methode.

Von der Verwendung dieser Methode, die im wesentlichen auf einer Spaltung der Phosphorwolframsäure in ihre Komponenten durch Kochen mit Natronlauge, Fällen der gebildeten Phosphorsäure mit Magnesiamixtur und nachheriger Abscheidung der Wolframsäure durch Salzsäure beruht, wurde wegen des störenden Einflusses, welchen die kaum vermeidlichen überschüssigen Magnesiasalze bei der Fällung der Wolframsäure ausüben, überdies wegen der schlechten Filtrierbarkeit der letzteren Abstand genommen.

Methode b). Modifizierte Berzelius'sche Methode.

Nach derselben wird die Substanz mit Soda-Salpeter geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, zur Trockene eingedampft, hierauf mit Wasser aufgenommen und von der ausgeschiedenen Wolframsäure abfiltriert. Das Filtrat, das auch hier trübe ist, wird alkalisch gemacht, wodurch wieder Klärung eintritt, die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur, im Filtrat die Reste der Wolframsäure mittels Quecksilberoxyds gefällt, mit Quecksilberoxydulnitratlösung nachgewaschen, mit dem ersten Niederschlage der Wolframsäure vereinigt und gegläht.

Es ergaben:

2·8241 g Glycocolphosphorwolframat, bei 105° getrocknet, 2·3600 g WO_3
und 0·0268 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Auf 100 Teile berechnet:

WO_3	83·57
P_2O_5	0·605

Methode c). Erste Modifikation der Hydrazinmethode.

Die Substanz wurde mit Soda-Salpeter geschmolzen, gelöst und mit Ammoniak versetzt, Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt und im Filtrat Wolfram mit Hydrazinchlorhydrat nach Jannasch gefällt.

Es ergaben:

2·3697 g Glycocollphosphorwolframat, bei 105° getrocknet, 2·0626 g WO_3
und 0·0902 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Auf 100 Teile berechnet:

WO_3	87·04
P_2O_5	2·427

Methoden d). Zweite Modifikation der Hydrazinmethode.

Die Substanz wurde wie oben geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt, Wolfram mit Hydrazinchlorhydrat gefällt. Im Filtrat ergab Salpetersäure noch Ausscheidung von Wolframsäure, nach deren Abfiltrieren Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt wurde.

Es ergaben:

0·7544 g Glycocollphosphorwolframat, bei 105° getrocknet, 0·6850 g WO_3
und 0·0097 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Auf 100 Teile berechnet:

WO_3	91·26
P_2O_5	0·82

Die Differenz der Resultate (zu den einzelnen Bestimmungen wurde dieselbe Substanz benützt) und der Umstand, daß die Filtrate stets noch Spuren von Phosphor-, beziehungsweise Wolframsäure enthielten, beweisen die Unverwendbarkeit dieser Methoden.

Methoden e). Modifizierte Sprenger'sche Methode.

Zu der in heißem Wasser gelösten Substanz wird möglichst wenig einer konzentrierten heißen Gerbsäurelösung hinzugefügt (auf 1 g Substanz zirka 6 bis 8 cm^3 einer 50prozentigen Gerbsäurelösung). Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit warm gehalten, da sonst Erstarrung zu einer gelatineartigen Masse eintritt, die erst wieder in Lösung gebracht werden muß. Sobald die anfangs hellbraune Flüssigkeit dunkel und trüb wird, wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; solange die Flüssigkeit noch ammoniakalisch

ist, entsteht durch die Hinzufügung der Salzsäure ein grünlich gefärbter und zu Klumpen geballter Niederschlag. Wird nun weiter genügend angesäuert, so fällt dann die ganze Wolframsäure als brauner, feinkörniger Niederschlag aus, der eine Zeitlang gekocht wird, wodurch die Fällung vollständig wird. Man läßt nun absitzen und filtriert nach mindestens 6 Stunden den Niederschlag ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, um noch eventuell neuerdings ausgeschiedenes Wolfram abzufiltrieren, trocknet und glüht die vereinigten Niederschläge im Porzellantiegel¹ bis zur Gelbfärbung, die beim Erkalten in Blattgrün übergeht. Der Niederschlag wird als WO_3 in Rechnung gezogen. Das Filtrat wird nun behufs Zerstörung der organischen Substanz nach vorsichtigem Zusatze von konzentrierter Salpetersäure wenigstens zweimal bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und mit molybdänsaurem Ammon im Überschusse versetzt. Der nach längerem Stehen abfiltrierte Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Die Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon wird durch die Anwesenheit von freier Salzsäure oder von Chloriden zum Teil verhindert, außerdem beeinträchtigt die Anwesenheit organischer Säuren nach einigen Autoren² diese Fällung, während nach andern Autoren³ dies nicht der Fall ist. Da diese Frage gegenwärtig noch kontrovers ist und bei der Oxydation des im Filtrate vom Wolframtannat enthaltenen überschüssigen Tannins mit Salpetersäure jedenfalls solche organische Säuren entstehen, so wurden spezielle Vergleichsversuche angestellt, um solche eventuelle Einflüsse zu ermitteln. In einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt ($= 0.1 \text{ g } P_2O_5 \text{ in } 20 \text{ cm}^3$) wurde etwas Asparaginsäure gelöst und nach Hinzufügung von Gerbsäurelösung das eine Mal Salzsäure zugesetzt, das andere Mal nicht, in beiden Fällen zur Zerstörung

¹ Journal für prakt. Chemie, 130 (22), p. 424, letzte Zeile.

² Hundshagen, Zeitschr. für anal. Chemie, 28, p. 164, und Eggerz, Journ. für prakt. Chemie, 79, p. 496.

³ Jüthner, Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen, 1894, p. 471. Siehe darüber auch Treadwell, Analyt. Chemie, II. Aufl., Bd. II, p. 301.

des Tannins mit Salpetersäure oxydiert, zur Trockene eingedampft und weiter wie oben behandelt.

Es ergaben:

- I. 20 cm^3 der Lösung, mit Magnesiamixtur — nach vorhergegangener Fällung mit molybdänsaurem Ammon — gefällt, 0·1596 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1017 g P_2O_5 .
- II. 20 cm^3 der Lösung, mit Asparaginsäure und Tanninlösung versetzt, mit HNO_3 oxydiert, hierauf zuerst mit molybdänsaurem Ammon, hernach mit Magnesiamixtur gefällt, 0·1594 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1011 g P_2O_5 .
- III. 20 cm^3 der Lösung, nach Hinzufügung von Asparaginsäure, Tanninlösung und der entsprechenden Menge HCl mit HNO_3 oxydiert, eingedampft, mit verdünnter HNO_3 aufgenommen und wie oben gefällt, 0·1612 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1028 g P_2O_5 .

Die theoretische Menge wäre gewesen 0·1565 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1000 g P_2O_5 .

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die aus dem Tannin durch Oxydation entstehenden organischen Säuren hier ebensowenig einen hinderlichen Einfluß auf die Fällung der Phosphorsäure ausüben als die schon von vornherein enthaltenen Aminosäuren. Endlich wurde, um zu ermitteln, ob die Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure auch wirklich quantitativ erfolge, in einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt (0·100 g P_2O_5) Natriumwolframat in einer der Zusammensetzung $H_2PO_4 \cdot 12WO_3$ entsprechenden Menge aufgelöst und nun die Trennung vorgenommen.

Es ergaben:

20 cm^3 der Lösung 0·1578 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1006 g P_2O_5 .

Auch hier wäre die theoretische Menge gewesen: 0·1565 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1000 g P_2O_5 .

Daraus geht nun hervor, daß auch bei relativ großem Gehalt an WO_3 die Abtrennung der Phosphorsäure durch Tannin quantitativ gelingt. Sämtliche folgenden Bestimmungen wurden daher nach dieser Methode ausgeführt.

Die Bestimmung aus dem Glührückstande, wie sie bei diesen Phosphorwolframatn manchmal gemacht wird,¹ erwies

¹ Gulewicz, Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 27, p. 192; dann auch bei Kehrman, Zeitschr. für anorg. Chemie, VI, p. 388.

sich als ungenau, da der Glührückstand immer geringer ist, als dem tatsächlichen Gehalt an anorganischer Substanz entspricht, was entweder auf die nicht völlige Überführung in WO_3 — indem möglicherweise der Rückstand niedere Oxyde des Wolframs als Phosphate enthält — oder auf Entweichen von Phosphor zurückzuführen ist. Gegen letztere Annahme aber spricht die gar zu große Differenz von oft mehr als 2%.

Zur Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Verbindungen wurde folgender Weg eingeschlagen. Zu je 1 g der feinst zerriebenen Substanz wurde aus einer Bürette das jeweilige Lösungsmittel — Wasser, absoluter Alkohol und 50prozentiger Alkohol — unter heftigem Schütteln bis zur eben stattgehabten Lösung hinzugefügt. Erwies sich eine der Substanzen auf diese Weise als schwer löslich, so wurden neuerdings je zirka 3 g der betreffenden Substanz mit 8 bis 10 cm^3 des Lösungsmittels in wohlverkorkten Fläschchen durch 2 bis 3 Stunden geschüttelt und in üblicher Weise verfahren.

II. Glycocollphosphorwolframat.

Wenn man eine gesättigte Glycocollösung oder festes Glycocoll in eine 50prozentige Phosphorwolframsäurelösung einträgt, entsteht sofort eine deutliche Trübung und die Flüssigkeit, die vordem klar war, wird milchigweiß. Erhitzt man diese Lösung, so wird sie alsbald klar und zeigt beim Erkalten reichliche Kristallisation, die unter dem Mikroskop Wetzsteinformen erkennen läßt. Bei langsamem Erkalten zeigen sich derbe Prismen und Drusen. Da, wie erwähnt, Versuche ergaben, daß, wenn man das Verhältnis der organischen Substanz zur Phosphorwolframsäure 1:10 wählt, die Kristallisation am reichlichsten wird, wurde dieses Verhältnis für alle Darstellungen beibehalten. Erwähnt sei noch, daß keines der bezogenen Phosphorwolframsäurepräparate eine klare Lösung in Wasser gab, indem sich stets ein weißer, unlöslicher Niederschlag — vermutlich $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ — bildet,¹ der beim Filtrieren mit durchs Filter geht und der sich beim Erwärmen löst. Es wurden daher stets dekantierte Lösungen verwendet. Die Ausbeute an

¹ Sprenger, Journ. für prakt. Chemie, 130 (22), p. 420.

Glycocollwolframmat beträgt zirka 40%. Es geben z. B. 5 g Glycocoll, in 100 g 50prozentiger Phosphorwolframsäure zur Lösung gebracht, nach reichlicher Kristallisation beim Erkalten und nachherigem Einengen im Vakuum 48 g; diese, aus Wasser umkristallisiert, liefern 40 g (Substanz *a*). Dieselbe wurde zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert und sowohl nach scharfem Absaugen (Substanz *b*) als auch nach Waschen mit Alkohol (Substanz *c*) analysiert. Wie aus den unten angeführten Zahlen zu entnehmen ist, werden hiebei stets Produkte nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten. Um nun nachzuweisen, daß in denselben tatsächlich eine Verbindung von Glycocoll mit Phosphorwolframsäure konstanter Zusammensetzung vorliegt, wurde sowohl das bereits umkristallisierte Produkt (Substanz *d*) als wie ein aus den Mutterlaugen durch Eindampfen gewonnenes Produkt (Substanz *e*) in fein gepulvertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit 96prozentigem Alkohol digeriert, unter der Annahme, daß, falls bloß Gemenge von Phosphorwolframsäure und Glycocoll, beziehungsweise Gemenge verschiedener Verbindungen vorliegen, durch diese Digestion eine Fraktionierung stattfinden müßte.

Nach den unten angeführten Zahlen zeigen aber diese Produkte die gleiche Zusammensetzung wie die ursprünglichen und bei einer neuerlichen Umkristallisierung der mit Alkohol digerierten Substanz aus Wasser (Substanz *f*) tritt gleichfalls keine Änderung der Zusammensetzung ein.

Außerdem wurde untersucht, ob durch Änderung der Darstellungsbedingungen Phosphorwolframate derselben oder anderer Zusammensetzung erhältlich wären. Es zeigt sich nun, daß auch beim Zusammenfügen von Glycocoll und Phosphorwolframsäure im Verhältnis 1 : 15 (Substanz *g*) wie auch im Verhältnis 1 : 20 (Substanz *h*) dieselbe Verbindung resultiert. In den folgenden Analysen sind, wie bereits eingangs erwähnt, die Zahlen auf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz bezogen und stimmen, wie ersichtlich, auf eine Verbindung von der Formel $(C_2H_5NO_2)_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3$.

Der Wassergehalt beträgt im Mittel 3%, entsprechend 5 bis 6 Molekülen.

Behandelt man diese Verbindung mit Alkohol bei Siedehitze, so findet Zersetzung statt. Man bemerkt nämlich, wenn man zirka 8 g der Substanz *f* mit der zehnfachen Menge Alkohol am Wasserbad ungefähr 1 Stunde kocht und hierauf erkalten läßt, einen reichlichen pulverigen Niederschlag und dazwischen nadelförmige Kristalle. Der Alkohol wurde abgossen — er enthielt reine Phosphorwolframsäure — und der Rückstand nochmals mit frischem Alkohol gekocht. Beim Erkalten schieden sich neuerdings feine, einheitliche, seidenglänzende Nadeln aus, die, da sie aschefrei waren und den Schmelzpunkt 234 bis 240° zeigten, reines Glycocoll sind.

Bei der Analyse ergaben von der bei 105° getrockneten

Substanz <i>a</i> :	1·2240 g...0·1116 g CO ₂ , 0·0662 g H ₂ O. 1·1764 g ergaben 1·406% N.
Substanz <i>b</i> :	1·9631 g...0·1786 g CO ₂ , 0·1085 g H ₂ O. 1·0200 g ergaben 0·9189 g WO ₃ .
Substanz <i>c</i> :	1·4593 g...0·1308 g CO ₂ , 0·0819 g H ₂ O. 2·1182 g ergaben 1·367% N.
Substanz <i>d</i> :	2·0793 g...0·1833 g CO ₂ .
Substanz <i>e</i> :	1·9481 g...0·1783 g CO ₂ , 0·1073 g H ₂ O.
Substanz <i>f</i> :	1·2211 g...0·1127 g CO ₂ , 0·0631 g H ₂ O. 7·4115 g ergaben 6·6652 g WO ₃ , 0·2516 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
Substanz <i>g</i> :	1·9688 g...0·1643 g CO ₂ , 0·1050 g H ₂ O.
Substanz <i>h</i> :	2·6246 g...0·2297 g CO ₂ , 0·1408 g H ₂ O. 3·1549 g ergaben 1·41% N, 2·0352 g ergaben 1·814 g WO ₃ .

In 100 Teilen:

	C	H	N	P ₂ O ₅	WO ₃
Substanz <i>a</i>	2·487	0·6	1·406	—	—
> <i>b</i>	2·456	0·614	—	—	—
> <i>c</i>	2·44	0·623	1·367	—	—
> <i>d</i>	2·404	—	—	—	—
> <i>e</i>	2·496	0·612	—	—	—
> <i>f</i>	2·517	0·574	—	2·165	89·93
> <i>g</i>	2·276	0·593	—	—	—
> <i>h</i>	2·386	0·596	1·41	—	89·15
Berechnet für					
(C ₂ H ₅ NO ₂) ₃ H ₃ PO ₄ ·12WO ₃ ...	2·317	0·5837	1·356	2·285	89·60

Bei der Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse nach der in der Einleitung angegebenen Methode enthielten je:

- 5 cm^3 der Lösung in H_2O einen Rückstand von 0·2251 g, entsprechend einer Löslichkeit von 4·5 Teilen in 100 Teilen H_2O .
- 5 cm^3 der Lösung in absolutem Alkohol einen Rückstand von 0·772 g, entsprechend einer Löslichkeit von 14·44 Teilen in 100 Teilen absolutem Alkohol.
- 5 cm^3 der Lösung in 50prozentigem Alkohol einen Rückstand von 1·0623 g, entsprechend einer Löslichkeit von 21·30 Teilen in 100 Teilen 50prozentigen Alkohols.

Endlich wurde behufs Bestimmung der Löslichkeit bei höherer Temperatur eine Menge von zirka 6 g der Verbindung in 20 cm^3 H_2O im Thermostaten bei 15° 1 Stunde geschüttelt und hierauf filtriert. 17·9594 g der Lösung hinterließen einen Trockenrückstand von 0·8676 g, was einer Löslichkeit von 5 Teilen in 100 Teilen Wasser von 25° entspricht.

III. Alaninphosphorwolframat.¹

Das Verhalten dieser letzten der in Untersuchung gezogenen Aminosäuren ist ein dem Glycocoll vollständig analoges. Schon bei der bloßen Vereinigung der entsprechenden Menge Alanin (α -Amidopropionsäure) mit Phosphorwolframsäure (im Verhältnis 1 : 10) findet deutliche Trübung statt, die beim Erwärmen der Lösung verschwindet. Nach dem Erkalten tritt hier wie bei Glycocoll auch ohne Evakuierung reichliche Kristallisation ein (Ausbeute 40%), unter dem Mikroskop als derbe, zugespitzte Nadeln erkennbar. Die erhaltenen Kristalle (Substanz *a*) zeigen nach dem Umkristallisieren (Substanz *b*) konstante Zusammensetzung. Auf ihre Zersetzlichkeit durch Wasser und Alkohol geprüft, erwiesen sie sich als beständig. Wenn man nämlich die umkristallisierte Substanz das eine Mal mit Wasser, das andere Mal mit Alkohol digeriert, scheidet sich pulverförmiger, geringer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Die wässrige Flüssigkeit wurde bis zur beginnenden Kristallisation (Substanz *c*), der Alkohol bis fast zur Trockene eingedampft (Substanz *d*). Die erhaltenen Substanzen zeigen — wie unten ersichtlich — auch jetzt konstante Zusammensetzung.

¹ Das verwendete Alanin ist von Prof. Skraup aus Casein dargestellt worden.

Der Wassergehalt beträgt hier wie bei Glycocoll im Mittel 2.6% , entsprechend einem Gehalt von 4 bis 5 Molekülen. Die erhaltenen Werte der Analysen stimmen auf eine Zusammensetzung von der Formel $(C_3H_7NO_2)_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3$.

Von der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab:

Substanz *a*: $2.0298\text{ g} \dots 0.2584\text{ g CO}_2$, $0.2549\text{ g H}_2\text{O}$.

Substanz *b*: $3.4306\text{ g} \dots 0.4336\text{ g CO}_2$, $0.1519\text{ g H}_2\text{O}$.

4.2225 g ergaben 3.7336 g WO_3 , $0.1486\text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Substanz *c*: $2.5795\text{ g} \dots 0.3380\text{ g CO}_2$, $0.1986\text{ g H}_2\text{O}$.

Substanz *d*: $1.7126\text{ g} \dots 0.2108\text{ g CO}_2$, $0.1291\text{ g H}_2\text{O}$.

Auf 100 Teile berechnet:

	C	H ₂ O	P ₂ O ₅	WO ₃
<i>a</i>	3.472	0.827	—	—
<i>b</i>	3.448	0.8254	2.244	88.42
<i>c</i>	3.574	0.858	—	—
<i>d</i>	3.41	0.837	—	—
Berechnet für				
$(C_3H_7NO_2)_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \dots$	3.345	0.794	2.254	88.41

Bei der Bestimmung der Löslichkeit ergab die Lösung von

5 cm^3 H₂O einen Trockenrückstand von 0.787 g , entsprechend einer Löslichkeit von 15.74 Teilen in 100 Teilen.

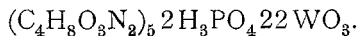
5 cm^3 absolutem Alkohol einen Trockenrückstand von 0.968 g , entsprechend einer Löslichkeit von 19.36 Teilen in 100 Teilen.

5 cm^3 50prozentigem Alkohol einen Trockenrückstand von 1.3828 g , entsprechend einer Löslichkeit von 27.656 Teilen in 100 Teilen.

IV. Asparaginphosphorwolframat.

Während die Glycocollverbindung auch in andern Verhältnissen als 1 : 10 entsteht, ergibt Asparagin nur bei ziemlich genauer Einhaltung des Verhältnisses 1 : 10 eine kristallisierte Verbindung. Es wurde demnach ein Teil Asparagin in 20 Teilen einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung durch Erwärmen zur Lösung gebracht und bis zur beginnenden Kristallhaut eingedampft. Die Ausbeute beträgt hier ungefähr 30% . Um zu ermitteln, ob die auf diese Weise gewonnenen Kristalle (Substanz *a*) ein Gemenge oder eine

Verbindung sind, wurden sie wie die Glycocollverbindung mit Alkohol digeriert, abgepreßt und mit Äther gewaschen (Substanz *b*). Andererseits wurde die nochmals aus Wasser umkristallisierte Substanz auf die gleiche Weise — Digestion mit Alkohol — behandelt (Substanz *c*). Überdies wurden auch die aus dem Waschwasser beim Abdunsten im Vakuum resultierenden Kristalle analysiert. Die Analyse (Substanz *d*) gab dieselben Zahlen. Wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, scheint in der Tat eine Verbindung von Asparagin mit Phosphorwolframsäure vorzuliegen, da bei der verschiedenen Art der Behandlung die Substanz fast unverändert bleibt. Da Asparagin in schwefelsäurehaltigem Wasser leichter löslich ist als in reinem, wurde auch versucht, die Verbindung auf diese Weise zu erhalten, daß in eine 50prozentige Phosphorwolframsäurelösung die entsprechende Menge einer konzentrierten Lösung von Asparagin in 5prozentige Schwefelsäure eingetragen und wie oben durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht wurde. Die auf diese Weise direkt erhaltene Substanz (Substanz *e*) erwies sich zwar noch nicht als vollständig rein, wie aus den unten angeführten Analysenzahlen einerseits, andererseits aus dem Umstande hervorgeht, daß die wässrige Lösung der Kristalle eine schwache Schwefelsäurereaktion zeigte. Aber schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Verbindung (Substanz *f*) konstante Zusammensetzung. Da die durch Behandlung mit Wasser entstehende Trübung beim Glycocoll durch Erwärmen bis auf eine geringe Opaleszenz verschwindet, während sie bei der Asparaginverbindung nur in geringem Maße weicht, kann auf eine größere Zersetzlichkeit geschlossen werden. Die Mutterlaugen der verschiedenen Darstellungen geben bei weiterem Eindampfen Kristalle, die viel weniger Kohlenstoff enthalten (Substanz *g* und *h*). In den folgenden Analysen beziehen sich die Angaben ebenfalls auf bei 105° getrocknete Substanz und ist aus den Zahlen zu ersehen, daß sie auf eine Verbindung stimmen von der Zusammensetzung



Der Wassergehalt beträgt im Mittel 3%, entsprechend einem Gehalt von 10 Molekülen.

Es ergaben:

Substanz <i>a</i> :	1·7711 g...0·2704 g CO ₂ ,	0·1302 g H ₂ O.
Substanz <i>b</i> :	2·1700 g...0·3255 g CO ₂ ,	0·1556 g H ₂ O.
Substanz <i>c</i> :	0·9455 g...0·1437 g CO ₂ ,	0·0678 g H ₂ O.
	0·7956 g ergaben	0·6722 g WO ₃ , 0·0304 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
Substanz <i>d</i> :	1·5377 g...0·2341 g CO ₂ ,	0·1015 g H ₂ O.
	0·9877 g ergaben	0·8385 g WO ₃ , 0·0354 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
Substanz <i>e</i> :	0·9462 g...0·1255 g CO ₂ ,	0·6850 g H ₂ O.
	0·8518 g ergaben	0·743 g WO ₃ , 0·03 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
Substanz <i>f</i> :	0·6404 g...0·1025 g CO ₂ ,	0·0404 g H ₂ O.
	0·6246 g ergaben	0·5308 g WO ₃ , 0·0216 g Mg ₂ P ₂ O ₇ .
Substanz <i>g</i> :	1·5622 g...0·1272 g CO ₂ ,	0·1950 g H ₂ O.
Substanz <i>h</i> :	1·9781 g...0·1188 g CO ₂ ,	0·1943 g H ₂ O.

In 100 Teilen:	C	H	P ₂ O ₅	WO ₃
Substanz <i>a</i>	4·164	0·817	—	—
> <i>b</i>	4·091	0·797	—	—
> <i>c</i>	4·145	0·796	2·44	84·48
> <i>d</i>	4·152	0·733	2·285	84·89
> <i>e</i>	3·618	0·804	2·245	87·22
> <i>f</i>	4·364	0·701	2·205	84·98
> <i>g</i>	2·221	1·102	2·123	85·03
> <i>h</i>	1·63	1·09	2·203	83·62
Berechnet für				
(C ₄ H ₃ O ₃ N ₂) ₅ 2 H ₃ PO ₄ 22 WO ₃ .	4·026	0·772	2·382	85·46

Die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse ergab in

5 cm³ der Lösung in H₂O einen Rückstand von 0·34 g, entsprechend einer Löslichkeit von 6·8 Teilen in 100 Teilen H₂O;

in absolutem Alkohol löst sich 1 Teil in 1½ Teilen zu einer schwach getrübbten Lösung;

in 50prozentigem Alkohol löst sich 1 Teil in 0·25 Teilen zu einer stark opaleszenten Lösung.

Dies Verhalten entspricht einer Löslichkeit von

60	Teilen	in	100	Teilen	absoluten	Alkohols	und
400	>	>	100	>	50prozentigen	Alkohols.	

Endlich wurde auch diesmal noch wie bei Glycocoll zur Feststellung der Löslichkeit bei höherer Temperatur auf gleiche Weise (bei 25° im Thermostaten) bei

20·4624 g Lösung ein Rückstand von 0·515 g erhalten, was einer Löslichkeit von 8·386 Teilen in 100 Teilen H₂O von 25° entspricht.

V. Asparaginsäurephosphorwolframat.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde dasselbe Verfahren wie bei der Asparaginverbindung beibehalten. Auch hier mußte zur Erzielung der Kristallisation bis zum Beginn einer Kristallhaut eingedampft werden. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle, die unter dem Mikroskop deutlich abgestumpfte Oktaeder erkennen lassen, wurden aus Wasser umkristallisiert (Substanz *a*), hierauf nach weiterem Umkristallisieren aus Wasser (Substanz *b*) untersucht, endlich noch dreimal umkristallisiert und die demnach sechsmal umkristallisierte Substanz (Substanz *c*) analysiert. Eine neuerlich auf demselben Weg erfolgte Darstellung (Substanz *d*₁) erwies sich als identisch. Um zu erfahren, ob nicht etwa organische Substanz der Verbrennung entgeht, wurde diese letztere Substanz mit CuO gemischt verbrannt (Substanz *d*₂) und dies nach nochmaligem Umkristallisieren (Substanz *c*) wiederholt.

Erwähnt sei noch, daß der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz im Mittel zirka $7\frac{1}{2}\%$ betrug, was einen Gehalt von 24 Molekülen H₂O in der unten angeführten Verbindung ergibt. Dieser hohe Wassergehalt entspricht auch dem beobachteten hohen Kristallwassergehalt der anorganischen Phosphorwolframate der Zusammensetzung 20 bis 22 WO₃.

Die Formel der Verbindung läßt sich nicht einwandfrei auf eine einzelne zurückführen — wie bereits eingangs erwähnt — da bei dem hohen Molekulargewicht und dem geringen Gehalt an P₂O₅, N, H und C gegenüber dem beträchtlichen WO₃-Gehalt schon kleine Differenzen in der Analyse, beziehungsweise in der Zusammensetzung andere Molekularformeln ergeben. Die gefundenen Werte lassen daher mit relativ gleicher Berechtigung auf eine der drei folgenden Formeln schließen:



Von der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben

- Substanz *a*: 2·3429 g...0·2942 g CO₂, 0·1261 g H₂O.
 Substanz *b*: 1·3269 g...0·1610 g CO₂, 0·0715 g H₂O.
 0·8802 g ergaben 0·7581 g WO₃, 0·0294 g Mg₂P₂O₇.
 Substanz *c*: 1·9059 g...0·2411 g CO₂, 1·1110 g H₂O.
 2·5041 g ergaben 1·0150/0 N.
 Substanz *d*₁: 2·3996 g...0·2990 g CO₂, 0·1313 g H₂O.
 2·1820 g ergaben 0·9760/0 N.
 Substanz *d*₂: 3·0619 g...0·3844 g CO₂, 0·1793 g H₂O.
 4·6294 g ergaben 0·5812 g WO₃.
 Substanz *e*: 2·2557 g...0·2783 g CO₂, 0·1289 g H₂O,
 1·7085 g ergaben 1·485 g WO₃, 0·053 g Mg₂P₂O₇.

In 100 Teilen:

	C	H	N	P ₂ O ₅	WO ₃
Substanz <i>a</i>	3·425	0·598	—	—	—
> <i>b</i>	3·309	0·599	—	2·231	86·13
> <i>c</i>	3·45	0·647	1·015	—	—
> <i>d</i> ₁	3·43	0·61	0·976	—	—
> <i>d</i> ₂	3·51	0·65	—	—	86·30
> <i>e</i>	3·365	0·635	—	2·278	86·38
Berechnet für I.	3·577	0·638	1·064	2·645	86·44
> > II.	3·429	0·612	1·003	2·536	87·00
> > III.	3·292	0·587	0·963	2·435	87·52

Die Löslichkeitsbestimmung ergab eine Lösung von

1 Teil in 0·42 Teilen absoluten Alkohols (Lösung stark getrübt) und von
 1 > in 0·25 > 50prozentigen Alkohols (Lösung stark getrübt),

ferner einen Trockenrückstand von 0·15 g aus 5 cm³ der
 Lösung in Wasser.

Diese Ergebnisse entsprechen einer Löslichkeit von

3 Teilen in 100 Teilen Wasser,
 23·8 > > 100 > absoluten Alkohols und
 400 > > 100 > 50prozentigen Alkohols.

VI. Glutaminsäurephosphorwolframat.

Wenn man in einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung reine Glutaminsäure im Verhältnis 1:10 durch Erwärmen zur Lösung bringt, hierauf etwas eindampft und über Schwefelsäure evakuiert, so zeigt sich nach etwa 24stündigem Stehen eine flockige, unfiltrierbare Ausscheidung und bei weiterem Stehen bildet sich eine gallertartige Masse. Nach

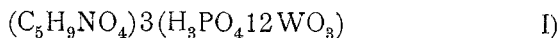
einigen Tagen bemerkt man in derselben die Bildung meist würfelförmiger Kristalle, in welche schließlich die ganze Masse übergeht. Diese Kristallisation zeigt die größte Ähnlichkeit mit gewissen Phosphorwolframsäuren auch darin, daß sie an der Luft leicht verwittert. Diese erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt, ein Teil davon für Analyse verwendet (Substanz *a*), der Rest umkristallisiert und nun wurde die Substanz nach jedesmaligem Umkristallisieren einer neuerlichen Analyse unterzogen (II. Kristallisation, Substanz *b*; III. Kristallisation, Substanz *c*; IV. Kristallisation, Substanz *d*; V. Kristallisation, Substanz *e*), um zu erfahren, ob und inwieweit durch die Umkristallisation Veränderungen in der Zusammensetzung eintreten. Wie die Analysen erweisen, ließ sich eine Verbindung konstanter Zusammensetzung auf diese Weise nicht isolieren. Es zeigte sich außerdem, daß der Kohlenstoffgehalt durch das Umkristallisieren nicht — wie zu erwarten ist — nach einer Richtung hin geändert wurde, sondern das eine Mal zu-, das andere Mal abnimmt. Dieses Verhalten könnte auf das Auskristallisieren isomorpher Gemenge, sei es reiner Glutaminsäure oder Glutaminsäurephosphorwolframate mit freier Phosphorwolframsäure hindeuten. Da Glutaminsäure in absolutem Alkohol schwer, Phosphorwolframsäure dagegen leicht löslich ist, war anzunehmen, daß durch fraktionierte Lösung Isolierung der Bestandteile eintreten würde, falls nur Gemenge von freier Glutaminsäure und Phosphorwolframsäure vorliegen. Nachdem sich nun die kristallisierte Substanz in absolutem Alkohol leicht und vollständig löste — 1 Teil der Substanz löst sich in $\frac{1}{2}$ Teil absoluten Alkohols — scheint in den Kristallisationen die Glutaminsäure nicht als solche, sondern als Phosphorwolframat vorzuliegen. Hinsichtlich ihrer variablen Zusammensetzung ist es dann am naheliegendsten, anzunehmen, daß dieses Phosphorwolframat mit der überschüssigen Phosphorwolframsäure isomorphe Gemenge zu bilden vermag. Um dem Einwande zu begegnen, daß bei der Auflösung des kristallisierten Präparates durch den Wassergehalt desselben eine Auflösung der eventuell enthaltenen freien Glutaminsäure bewirkt wird, wurden 2 g der bei 105° durch 6 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz mit 2 *cm*³

absoluten Alkohols digeriert. Da die entstehende Lösung durch Suspendierung feiner Partikelchen milchig trüb erschien, wurde abfiltriert, wobei es sich zeigte, daß auch hier der allergrößte Teil der Substanz — bis auf Spuren — in Lösung gegangen war. Der unlösliche Anteil war kaum wägbare und bestand nicht aus Glutaminsäure.

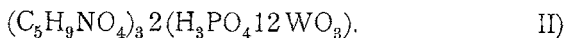
Von der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben:

Substanz <i>a</i> :	2·5756 g...	0·0734 g	CO ₂ ,	0·1074 g	H ₂ O.
» <i>b</i> :	2·0912 g...	0·2077 g	»	0·1348 g	»
» <i>c</i> :	2·4712 g...	0·1667 g	»	0·1364 g	»
» <i>d</i> :	2·6548 g...	0·1815 g	»	0·1235 g	»
» <i>e</i> :	2·5754 g...	0·1586 g	»	0·1200 g	»

Nimmt man an, daß in den untersuchten Substanzen das Verhältnis von P₂O₅:WO₃ der Duodecimverbindung entspricht (H₃PO₄·12WO₃), so berechnet sich aus den Substanzen mit kleinstem, respektive größtem Kohlenstoffgehalt (*a*—*b*), daß auf 1 Molekül H₃PO₄·12WO₃ für *a*...0·83, für *b*...0·39 Moleküle Glutaminsäure kommen. Es würde sich demnach ergeben für *a* eine Verbindung der approximativen Zusammensetzung



und für *b* eine solche der Zusammensetzung:



In 100 Teilen ergeben:

	C	H ₂ O
<i>a</i>	0·777	0·4633
<i>b</i>	2·705	0·7163
<i>c</i>	1·84	0·6133
<i>d</i>	2·207	0·517
<i>e</i>	1·68	0·9104
Demnach berechnet für I ...	0·682	0·206
II ...	2·901	0·535

VII. Versuche mit Tyrosin.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die Versuche mit Tyrosin und Leucin angeführt.

Bringt man 1 g Tyrosin in 20 g einer 50prozentigen Phosphorwolframlösung durch Erwärmen zur Lösung, so tritt eine Braunfärbung der ursprünglich meist farblosen, manchmal bläulichen Lösung ein. Nach dem Erkalten tritt auch bei mehrtägigem Stehen keine Kristallisation ein, wohl aber bemerkt man das Entstehen einer schmutzigbraunen, flockigen, amorphen Ausscheidung, die auch unter dem Mikroskop keine kristallinische Struktur erkennen läßt. Das Filtrat zeigt selbst nach starker Einengung keine Kristallisation. Bis zur Trockene eingedampft, erhält man einen orange gelben bis braunen, an der Oberfläche lackartigen Rückstand. Derselbe erwies sich als ein Gemenge von Tyrosin und Phosphorwolframsäure. Mit Alkohol-Äther angerührt, bleibt nämlich ein geringer unlöslicher Anteil, der, abfiltriert und mit Äther-Alkohol bis zum Verschwinden der Wolframreaktion (mit $Zn+HCl$) nachgewaschen, nadelförmige Kristalle vom Habitus des Tyrosin erkennen ließ. Der Umstand, daß sie einen Schmelzpunkt von 230° aufwies sowie aus Platinblech ohne Rückstand verbrannten, bestätigte deren Identität mit Tyrosin. Die trübe Äther-Alkohollösung endlich, zur Trockene eingedampft, erwies sich als reine Phosphorwolframsäure. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches führten zu gleichen Resultaten.

VIII. Versuche mit Leucin.

1 g Leucin, in 20 g 50prozentiger Phosphorwolframsäurelösung heiß gelöst, gibt nach dem Erkalten der gelbbraunlichen Lösung eine amorphe, fast ölige Ausscheidung von gleicher Farbe und eine überstehende bläulich gefärbte Flüssigkeit, die abgegossen wurde und sich als Phosphorwolframsäurelösung erwies. Die ölige Schicht gibt auch nach tagelangem Stehen keine Kristalle und erstarrt beim Belassen im Vakuum schließlich zu einer amorphen, hornartigen, braun gefärbten Masse. Dieselbe enthält zwar organische Substanz neben Phosphorwolframsäure, da sie jedoch auch bei wiederholten Versuchen nicht in kristallisierte Form übergeführt werden konnte, so fehlte jeder Anhaltspunkt hiefür, ob hier eine Verbindung oder nur ein Gemenge vorliegt.

Zu den gleichen Resultaten bezüglich des Leucins und Tyrosins sind — wie bereits einleitend erwähnt — auch Schulze und Winterstein gekommen.

Von vielen Forschern, so u. a. von Kossel und Kutscher,¹ wurden allerdings in den Fällungen der hydrolysierten Eiweißstoffe mit Phosphorwolframsäure Tyrosin und Leucin vorgefunden und im hiesigen Institut ist dieses mehrfach bestätigt worden. Zur Erklärung dieser mit den negativen Ergebnissen Schulze's und Winterstein's sowie den vorliegenden Untersuchungen scheinbar im Widerspruch befindlichen Tatsache ziehen die letzteren die wiederholt gemachte Beobachtung heran, daß Substanzen, die im reinen Zustande mit gewissen Reagenzien keine Fällungen geben, doch bei Gegenwart fällbarer Substanzen in die Fällungen derselben partiell mit eingehen. Nach den neueren Anschauungen dürften in solchen Fällen feste Lösungen vorliegen.

Da möglicherweise auch noch andere Aminoderivate sich gegenüber fällbaren Phosphorwolframatn dem Leucin und Tyrosin ähnlich verhalten, manche wieder — wie bereits bei den Versuchen mit Glutaminsäure ausgeführt wurde — zur Bildung von isomorphen Gemengen neigen, erscheint die Methode der direkten Abtrennung und Isolierung gewisser Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe durch Phosphorwolframsäure unsicher.

¹ Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. XXXI, p. 165.