

102—105° ging eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, die bei 232—234° unzersetzt siedete. Spec. Gew. 1.1434 bei 14°.

0.1123 g Sbst.: 0.0962 g AgCl.

$C_{10}H_9Cl$ . Ber. Cl 21.6. Gef. 21.24.

$C_6H_5 \cdot CCl : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CCl : C : CH \cdot CH_3$ .

Es scheint auf diese Weise ein Phenyl-Chlor-Methyl-Allen entstanden zu sein.

Mit der weiteren Untersuchung auch anderer halogenirter Ketone zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind wir beschäftigt.

Rostock, den 24. Februar 1903.

### 151. F. Mylius: Die Eiweissreaction der Säuren.

(Eingegangen am 16. Februar 1903.)

1. Eiweiss<sup>1)</sup> wird aus wässriger Lösung nicht gefällt von:

Orthophosphorsäure,	Essigsäure,
Orthotellursäure,	Ameisensäure,
Borsäure,	Benzoësäure,
Oxalsäure,	

2. Eiweiss wird in grosser Verdünnung gefällt von folgenden Säuren, welche als Reagentien auf Eiweiss betrachtet werden:

Wasserstoffplatinchlorid	Phosphormolybdänsäure
Wasserstoffquecksilberjodid	Wolframsäure
Wasserstoffwismuthjodid	Phosphorwolframsäure
Ferrocyanwasserstoffsäure	Allotellursäure
Metaphosphorsäure	Gerbsäure.
Molybdänsäure	

3. Die Klasse I der Säuren hat in Lösung einfache, die Klasse II ausnahmslos eine complexe Molekular-Zusammensetzung.

Es ist dadurch wahrscheinlich gemacht, dass eine complexe Zusammensetzung der Stoffe für die Fällung von Eiweiss Bedingung ist. Für die Phosphorsäure und die Tellursäure glaube ich dies als erwiesen betrachten zu dürfen.

4. Die meisten anderen Säuren fällen das Eiweiss nicht in verdünnter, wohl aber in concentrirter Lösung, stehen also zwischen den beiden bezeichneten Klassen.

<sup>1)</sup> Unter »Eiweiss« wird hier ungereinigtes Hühnereiweiss verstanden, welches mit Wasser verdünnt im filtrirten Zustande zur Anwendung kam. Das dialysirte Präparat soll sich davon nicht unwesentlich unterscheiden.

Die Aufsuchung der Grenze für die sofortige Fällung bei 18° ergibt etwa folgende Concentrationen:

Salpetersäure . . . . .	2 pCt.	Jodwasserstoff . . . . .	3 pCt.
Chlorsäure . . . . .	3 »	Fluorwasserstoff . . . . .	20 »
Bromsäure . . . . .	20 »	Schwefelsäure . . . . .	20 »
Jodsäure . . . . .	20 »	Selensäure . . . . .	27 »
Chlorwasserstoff . . . . .	8 »	Chromsäure . . . . .	0.5 »
Bromwasserstoff . . . . .	3 »		

Metaphosphorsäure, Molybdänsäure, Allotellursäure etc. veranlassen die Fällung, wenn die Lösungen noch weniger als 0.1 pCt. enthalten.

5. Die Reaction zwischen Säure und Eiweiss erfordert einen messbaren Zeitaufwand zur Vollendung, und ihre Geschwindigkeit wächst beträchtlich mit steigender Temperatur. So ergab sich z. B. für Selensäure:

Concentration in Procenten		Fällung in Minuten	
Selensäure	Eiweiss	bei 0°	bei 30°
27	0.4	4	sogleich
13	0.4	23	1
10	0.3	40	2
9	0.3	80	4

Selensäurelösung von 4 pCt. fällt das Eiweiss bei 0° innerhalb 24 Stunden, eine solche von 1 pCt. garnicht. Die unter 4 aufgeführten Concentrationen entsprechen also dem sichtbaren Anfang der Reaction; die Grenze der Fällbarkeit liegt bei wesentlich niedrigerem Procentgehalt.

6. In dem durch die Eiweissreaction begrenzten Concentrationsgebiet der Säuren deutet das Leitvermögen wie andere physikalische Merkmale auf die Existenz gepaarter<sup>1)</sup> Moleküle hin.

Man ist daher vielleicht berechtigt, das Eiweiss als ein augenfälliges Reagens auf gepaarte Moleküle in einer Säurelösung zu betrachten.

7. Für ein näheres Eingehen auf die Eiweissreaction empfiehlt sich die gruppenweise Vergleichung der Säuren mit einander.

<sup>1)</sup> Unter einem »gepaarten Molekül« verstehe ich eine polymolekulare Form ohne Rücksicht auf die Zahl der Theilmoleküle oder deren Wassergehalt.

Der Ausdruck »complexe Verbindung« ist in dem bisher gebräuchlichen Sinne gemeint; monomolekulare Hydrate einfacher Säuren sind darunter nicht verstanden.

Die meisten Anzeichen für das Vorhandensein gepaarter Moleküle in der Lösung liegen für die Schwefelsäuregruppe vor. Man kennt die complexe Wolframsäure, Molybdänsäure, Chromsäure, Tellursäure; für die Schwefelsäure sind die Verbindungen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  in krystallisirter Form bekannt. Von diesen schmilzt die »Dischwefelsäure« nach Marignac bei  $35^\circ$ , die »Tetraschwefelsäure« nach Weber bei  $8-10^\circ$ ; beide sind der Salzbildung fähig, werden aber im freien Zustande durch Wasser zersetzt; die bei  $27^\circ$  schmelzende Verbindung  $\text{H}_6\text{S}_4\text{O}_{15}$  ist unter Wasseraufnahme entstanden.

8. Mässig verdünnte Schwefelsäure enthält vermuthlich zwei Arten der Säure; a) die monomolekulare hydratische Form, welche gleich den Hydraten der Tellursäure,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  und  $\text{H}_{14}\text{TeO}_{10}$ , Eiweiss nicht fällt, und b) gepaarte wasserärmere Moleküle, welche gleich der Allotellursäure oder der Molybdänsäure Eiweiss fällen. Von hydratischen Modificationen sind neuerdings das Dihydrat,  $\text{H}_6\text{SO}_6$  (Schmp.  $-38.9^\circ$  nach Biron) und das Tetrahydrat,  $\text{H}_{10}\text{SO}_8$  (Schmp.  $-69^\circ$  nach Biron) in krystallisirter Form aufgefunden worden; diese sind bei höherer Temperatur aber nicht beständig.

Das bei  $8^\circ$  schmelzende Hydrat,  $(\text{H}_4\text{SO}_5)_n$  gehört wie das gelbe Molybdänsäurehydrat,  $(\text{H}_4\text{MoO}_5)_n$  der gepaarten Form an.

9. Während Schwefelsäure in mässiger Verdünnung Eiweiss fällt, lässt sich dieses mit concentrirter Säure vermischen, ohne dass ein Niederschlag erfolgt; derselbe tritt aber nach Maassgabe der Concentration sogleich auf, wenn die Mischung unter Kühlung mit Wasser verdünnt wird. Temperaturerhöhung bewirkt das Auflösen, Abkühlung das Fällen des Niederschlages.

10) Die Beobachtung spricht dafür, dass der Eiweissniederschlag eine bestimmte Menge chemisch gebundenen Wassers enthält, und es liegt nahe anzunehmen, dass neben einer wasserreichen eine wasserfreie oder wasserarme Form der gepaarten Säure existirt.

Als Analogon für die eine Modification kann Molybdänsäure, für die andere Chromsäure gelten.

11) Für die Chromsäure ist die Paarung des Moleküls in der Lösung durch Gefrierpunktsbestimmungen von Ostwald nachgewiesen; die dimolekulare Formel  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ist wahrscheinlich gemacht.

12. Die Selensäure verhält sich im Ganzen wie die Schwefelsäure; von Hydraten ist nur  $(\text{H}_4\text{SeO}_5)_n$  (Schmp.  $25^\circ$ ) bekannt, welches der gepaarten Form angehört; obwohl man ein wasserreicheres Hydrat im festen Zustande nicht kennt, erinnert das Verhalten der Säure andererseits vielfach an die Tellursäure.

13. Ameisensäure und Essigsäure fällen für sich das Eiweiss nicht; ihr Zusatz befördert aber in auffälliger Weise die Fällung durch

stärkere Säuren, vielleicht durch Bildung complexer Molekularverbindungen.

In der gegenwärtigen orientirenden Mittheilung war ausschliesslich von den freien Säuren die Rede, weil offenbar die Kenntniss ihrer Molekularbeschaffenheit dem Verständniss ihrer Salze als Grundlage dienen muss.

Zu dem eingehenden Studium, welches das hier umgrenzte Gebiet erfordert, gehören auch Ermittlungen über die Natur der durch die verschiedenen Säuren gefällten Eiweissniederschläge. Die Literatur enthält darüber nur spärliche Angaben. Es erscheint aber nicht zweifelhaft, dass man es mit salzartigen Verbindungen zu thun hat, deren Zusammensetzung wegen des zerstörenden Einflusses des Wassers schwer feststellbar, vielleicht auch schwankend ist.

Geschieht die Fällung des Eiweisses wirklich durch gepaarte Moleküle der Säuren, so ist dasselbe als Reagens dem Ammoniak an die Seite zu stellen, welches in Lösungen der Säuren so häufig die Abscheidung saurer oder übersaurer Salze veranlasst.

Das Eiweiss wird unter dem wasserentziehenden Einfluss der Säuren bei der Salzbildung in eine unlösliche Modification übergeführt, welche auch häufig bestehen bleibt, nachdem die Säure durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist. Vielleicht hat man darin die Ursache für die geringe Geschwindigkeit der geschilderten Reaction zu suchen.

Die bekannte Hygroskopicität der stärkeren Säuren steht offenbar im Zusammenhange mit der Fähigkeit, Molekularverbindungen einzugehen; die gebräuchlichen Formeln für die Säuren bezeichnen nach dieser Anschauung ungesättigte Atomgruppen, welche entweder gepaarte Moleküle oder unter Wasseraufnahme einfache Hydrate zu bilden vermögen.

Charlottenburg, den 25. Februar 1903.

## 152. P. Walden: Ueber sogen. »Dinitroweinsäureester«.

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> über die Nitrirungsproducte der Weinsäureester habe ich die resultirenden Körper als Dinitroester bezeichnet. Aus diesem Anlass beile ich mich, einen complicirten Irrthum zurechtzustellen, der über 30 Jahre in der Chemie geherrscht hat und dessen Opfer auch ich geworden bin. Durch eine

<sup>1)</sup> Walden, diese Berichte 35, 4362—4366 [1902].