

sehr schwachen, aromatischen, beim Erwärmen an Weihrauch erinnernden Geruch und bitterlichen Geschmack besitzt. Spec. Gew. bei 15° 0.975, opt. Dreh. — 35°, Sdp. bei 743 mm 284–288° (theilweise Zersetzung), Sdp. bei 4 mm 138–140°. Löslich in 3 Theilen 70-proc. Spiritus. Vom Santalöl des ostindischen Sandelholzöles, mit dem es sonst manche Aehnlichkeiten besitzt, unterscheidet es sich deutlich durch seinen Geruch. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es quantitativ acetylirt.

Betulol-acetat,  $\text{CH}_3\text{COO.C}_{15}\text{H}_{23}$ , bildet, im Vacuum fractionirt, ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel. Spec. Gew. bei 15° 0.986, Sdp. bei 4 mm 142–144°.

Der saure Phtalsäureester des Betulols ist eine durchsichtige, harzige Masse, die keine Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Was die eingangs dieser Mittheilung erwähnte, mit Spiritus aus dem Oele isolirbare, krystallinische Substanz betrifft, so ist dieselbe wahrscheinlich ein Paraffin. Sie krystallisirt aus Methylalkohol in geruch- und geschmack-losen Nadeln vom Schmp. 50° und löst sich leicht in Aether, Benzol und Petroläther.

Die Untersuchung über die Natur der im Birkenknospenöl vorkommenden Ester ist noch nicht abgeschlossen. Auf Grund der bis jetzt erhaltenen Resultate glauben wir, dass dieselben hauptsächlich aus Essigsäureestern höherer Alkohole (Betulol) bestehen.

Leipzig, Laboratorium von Heine & Co., 2. April 1905.

## 280. O. Kühling: Ueber die Elektrolyse des Glykocolls.

(Eingegangen am 3. April 1905.)

Das Glykocoll gehört zu den amphoterer Elektrolyten, d. h. zu denjenigen Verbindungen, welche gleichzeitig saure und basische Eigenschaften besitzen, sich also sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen vereinigen können. Beim Glykocoll und den übrigen Aminosäuren beruht diese Fähigkeit der Molekel auf der gleichzeitigen Anwesenheit der basischen Amino- und der sauren Carboxyl-Gruppe. Bei Abwesenheit anderer saurer oder basischer Substanzen beeinflussen sich diese Gruppen gegenseitig; der basische wie der saure Bestandtheil neutralisiren sich ganz oder theilweise, und die Verbindung besitzt deshalb salzartigen Charakter. Ueberwiegen die Eigenschaften der einen Gruppe, so kann die Verbindung noch saure oder basische Eigenschaften bewahren. Bei den einfachen Aminosäuren, speciell beim Glykocoll, ist das nicht der Fall; die wässrige Lö-

sung desselben reagirt deshalb neutral. Diesen Thatsachen entspricht die übliche Formulirung des Körpers als ringförmig gebundenes, inneres Salz,  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ .

Neutral reagirende Salze sind nun in wässriger Lösung in Ionen gespalten. Diese Ionenspaltung ist bei den Aminosäuren dadurch complicirt, dass die als Ionen auftretenden Gruppen durch eine Kohlenstoffkette (beim Glykocoll durch eine Methylengruppe) verbunden sind. Die Verbindungen bilden demnach sogenannte Zwitterionen<sup>1)</sup>, Glykocoll speciell das Zwitterion  $\cdot\text{H}_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}'$ .

Es interessirte mich nun, festzustellen, wie sich ein solches Gebilde verhält, wenn es in wässriger Lösung der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. In diesem Fall wird sich das Bestreben der als Ionen auftretenden Bestandtheile der Molekel geltend machen, nach den Elektroden zu wandern; diesem Bestreben wird aber die Verkettung der Molekelbestandtheile hindernd entgegentreten, und eine normale Wanderung der Ionen nur unter Zerreißung des Complexes stattfinden können. Es war demnach festzustellen:

1. Ob das Wanderungsbestreben der Ionen unter dem Einfluss des Stromes gross genug ist, um die Molekel des Glykocolls zu sprengen.

2. In welcher Weise der Zerfall eintritt.

Zu Punkt 2 ist zu bemerken, dass die Spaltung im Sinne der beiden Schemata erfolgen könnte:  $\cdot\text{H}_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}'$  und  $\cdot\text{H}_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}'$ . Im ersteren Falle würde an der Kathode Ammoniak auftreten, der nach der Anode wandernde Rest  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}'$  würde bei der Entladung Kohlendioxyd abspalten und die restirende Methylengruppe, nach Analogiefällen zu schliessen, entweder direct oder nach vorheriger Polymerisation zu Aethylen, verbrannt werden, wobei ebenfalls Kohlendioxyd entsteht. — Im zweiten Fall entsteht an der Anode durch Entladung des Ions  $\text{COO}'$  wieder Kohlendioxyd, zur Kathode wandert die Gruppe  $\cdot\text{H}_3\text{N}\cdot\text{CH}_2-$ ; letztere spaltet hier Wasserstoff ab und bildet den Rest  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2-$ , welcher sich mit einem gleichen Rest zu Aethyldiamin vereinigen müsste<sup>2)</sup>.

Bezüglich des ersten Punktes haben meine Untersuchungen ergeben, dass wässrige Glykocollösungen den Strom, wenn auch sehr schlecht, leiten. Die Leitfähigkeit der Lösung verstärkt sich im Laufe der Elektrolyse in Folge der Entstehung besser leitender Zersetzungsproducte.

<sup>1)</sup> F. W. Küster, Zeitschr. für anorgan. Chem. 13, 136.

<sup>2)</sup> Die Bildung von Aethyldiamin bei der Elektrolyse von Glykocollkupfer ist von M. Lilienfeld beobachtet worden: D. R.-P. 147943; Chem. Centralblatt 1904, I, 133.

Die Frage nach der Art des Zerfalles der Glykocollmolekel ist nicht mit voller Sicherheit entschieden worden. Als Hauptproducte der Elektrolyse treten zwar stets Kohlendioxyd und Ammoniak auf, was darauf deuten könnte, dass der Zerfall im Sinne des ersten Schemas erfolgt; es muss aber dabei berücksichtigt werden, dass nur dann Ammoniak als alleiniges basisches Product erhalten wurde, wenn die Stromstärke durch Zusatz gut leitender, indifferenten Stoffe vergrößert und die Elektrolyse bis zum Verschwinden des Kohlendioxyds fortgeführt wurde. Wurden Glykocollösungen ohne Zusätze elektrolytisch oder die Elektrolysen der mit Zusätzen versehenen Lösungen vorzeitig unterbrochen, so fand sich unter den basischen Antheilen stets eine allerdings ziemlich geringe Menge Amin. Daraus scheint mir hervorzugehen, dass an der Kathode entstandenes Amin durch die Flüssigkeit zur Anode diffundirt und dort zu Kohlendioxyd (und Ammoniak) verbrannt wird. Diese Verbrennung kann, wie erwähnt, bei genügender Stromstärke eine vollständige werden. — Demnach liesse sich das Auftreten von Ammoniak und Kohlendioxyd auch nach dem zweiten Schema befriedigend erklären. Es ist mir aber nicht wahrscheinlich, dass das gesammte Ammoniak sich in dieser Weise bildet; ich glaube vielmehr, dass ein Theil desselben durch directen Zerfall im Sinne des ersten Schemas entsteht, sodass die Spaltung des Glykocolls nach zwei Richtungen erfolgt.

Ausser diesen Hauptproducten der Reaction habe ich noch Kohlenoxyd, Stickstoff und Ameisensäure nachweisen können. Kohlenoxyd und Stickstoff treten in sehr geringer Menge an der Anode auf. Die Hauptmenge der Anodengase besteht aus Sauerstoff und Kohlendioxyd. Die Menge des Kohlendioxyds nimmt allmählich bis zum völligen Verschwinden ab, annähernd im gleichen Maasse vergrößert sich die Menge des Sauerstoffes. Sauerstoff und Stickstoff treten als secundäre Producte der elektrolytischen Zersetzung des primär entstandenen Ammoniumhydroxyds bezw. Aethylendiammoniumhydroxyds auf. Ausserdem findet sich an der Anode in geringen Mengen Wasserstoff, welcher, wie durch einen besonderen Versuch mit reiner Kaliumsulfatlösung nachgewiesen wurde, von der Kathode hinüberdiffundirt. Die Kathodengase bestehen aus nahezu reinem Wasserstoff, welcher der Hauptsache nach der elektrolytischen Zersetzung der basischen Reactionsproducte seine Entstehung verdankt, zum geringeren Theil aber auch als Product des primär gebildeten Ions  $\cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{CH}_2$  entstehen kann.

Die Menge des anodisch auftretenden Sauerstoffs ist geringer als dem an der Kathode entwickelten Wasserstoff entspricht; es trägt das der Thatsache Rechnung, dass der Kohlenwasserstoffrest des Glykocolls an der Anode verbrannt wird, während von dem hierbei und

durch primären Zerfall gebildeten Kohlendioxyd nur ein geringer Theil auf Kosten des an der Kathode auftretenden Wasserstoffs verändert wird. Das Product dieser Veränderung ist die bereits erwähnte Ameisensäure. Dass Ameisensäure durch elektrolytische Reduction wässriger Kohlensäure entstehen kann, ist bereits von Royer<sup>1)</sup> festgestellt worden, und auch aus Ammoniumcarbonat ist die Säure, allerdings auf rein chemischem Wege, durch Behandeln mit Natriumamalgam<sup>2)</sup> erhalten worden. Die Anwesenheit der Säure unter den Reductionsproducten bietet sonach nichts Auffallendes.

Weniger klar erscheint das Auftreten von Kohlenoxyd. Ameisensäure bildet zwar leicht Kohlenoxyd, bei der elektrolytischen Zersetzung der Säure ist das Gas indess bisher nicht aufgefunden worden. Ich halte es trotzdem nicht für ausgeschlossen, dass die Verbindung durch Zerfall zunächst gebildeter Ameisensäure entsteht, die definitive Entscheidung muss indess einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Als weitere Erklärung für das Auftreten des Gases blieb nur die unvollkommene Oxydation der als primäres Spaltstück auftretenden Methylengruppe. Die Annahme, dass das Kohlenoxyd neben Ameisensäure als Reductionsproduct des Kohlendioxyds auftritt, erscheint ausgeschlossen, da es sich nur an der Anode findet.

#### Experimentelles.

Das zu den Versuchen benutzte Glykocoll wurde aus dem käuflichen Product durch Umwandlung in das Kupfersalz, dreimaliges Umkrystallisiren des Letzteren und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Der nach dem Abdampfen der mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung hinterbleibende Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen und durch wiederholtes Füllen mit Alkohol gereinigt.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Glykocolls verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Privatdocenten Dr. W. A. Roth, dem ich auch hier bestens danken möchte. Die Ergebnisse der Untersuchung giebt folgende Tabelle:

Normalität	$K_{16} \cdot 10^6$	$\nu$	$\lambda$ Wasser abgezogen	$\lambda$ Wasser nicht abgezogen
—	1.14	$\infty$	—	—
0.103	4.68	9.70	0.0344	0.0454
0.164	5.25	6.18	0.0251	0.0320

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1870, 318.

<sup>2)</sup> Maly, Ann. d. Chem. 135, 119.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass Glykocollösungen die Elektrizität zwar leiten, die Verbindung aber zu den schwächsten Elektrolyten gehört.

Zu den Untersuchungen der Producte der Elektrolyse dienten Lösungen von 5—6 g reinem Glykocoll in ca. 170 ccm gewöhnlichem destillirtem Wasser. Als Elektrolysirgefäß diente ein Hofmannscher Wasserzersetzungsapparat mit eingeschmolzenen Platinelektroden von je 3 qcm Oberfläche, als Stromquelle die städtische Lichtleitung (110 Volt); als Widerstand wurde eine 16-Kerzenlampe eingeschaltet, welche bei Kurzschluss einen Strom von 0.51 Amp. Stärke passiren liess. Die Temperatur wurde meist durch Einstellen des ganzen Apparates in einen mit Wasser (und eventuell Eis) gefüllten Trog unter 20° gehalten. Zur Stromleitung dienten Platindrähte. Trotzdem zum Abkühlen destillirtes Wasser und gewaschenes Eis verwendet wurde, betheiligte sich die Kühlflüssigkeit erheblich an der Stromleitung. Die Erscheinungen sind deshalb etwas verschieden, je nachdem mit oder ohne Kühlwasser gearbeitet wurde. Wird ohne Abkühlen elektrolysiert, so bemerkt man unmittelbar nach Einschaltung des Stromes keine Veränderung; erst nach 1—2 Minuten beginnt die Gasentwicklung, welche an der Anode zunächst ganz minimal, an der Kathode etwas lebhafter ist. Nach Verlauf von 8 Stunden waren an der Kathode etwa 0.06 ccm, an der Anode ca. 0.1 ccm Gas entwickelt. Das Zeitmaass, in welchem die Gase entwickelt werden, verstärkt sich allmählich; innerhalb 24 Stunden haben sich an der Kathode ca. 2.5 ccm, an der Anode ca. 0.4 ccm, nach 48 Stunden an der Kathode ca. 29 ccm, an der Anode ca. 3.5 ccm, nach 85 Stunden ca. 100 bezw. 20 ccm Gas entwickelt. Das Verhältniss, in welchem die Gase entwickelt werden, ist kein constantes, theils aus den schon vorher erwähnten Gründen, theils, weil das anodisch entstehende Kohlendioxyd von der Flüssigkeit gelöst wird und die Menge des hierbei aufgenommenen Gases von dem Gehalt an Base und von Temperatur und Druck abhängig ist. Die Intensität des Stromes steigt annähernd in dem Verhältniss, in welchem die Menge des entwickelten Gases zunimmt; aber auch hier ist keine genauere Uebereinstimmung zu erzielen, weil auch die Stromstärke nicht nur von Temperatur, Druck und der Menge des gebildeten Ammoniaks, sondern auch von der des gelösten Kohlendioxyds abhängig ist. Zur Illustration dieser Verhältnisse mögen folgende Zahlen dienen:

Wurde der Zersetzungsapparat lediglich mit destillirtem Wasser gefüllt, so stellt sich das Ampèremeter auf 0.001 Amp. (15°) ein; beim Einstellen in das Kühlgefäß bei je etwa 4) cm langen Zuleitungsdrähten auf 0.009 Amp. (18½°); war der Apparat mit der Glykocollösung gefüllt, so beobachtet man

ohne Kühlflüssigkeit 0.0015 Amp. (20<sup>o</sup>), mit Kühlflüssigkeit 0.015 Amp. (20<sup>o</sup>). Es ist bemerkenswerth, dass die Gasentwicklung von Beginn an stärker einsetzt, wenn der Apparat im Kühlwasser steht. Den weiteren Verlauf zeigt folgende Tabelle (mit Kühlflüssigkeit):

Zeit in Stunden . . .	15	63	95	119	178	226
Stromstärke in Amp. . .	0.02	0.025	0.03	0.04	0.045	0.052.

Als nach 226-stündigem Elektrolysiren durch Schliessen der Hähne des Apparates der Druck verstärkt wurde, stieg die Stromstärke auf ca. 0.1 Amp., nach Entfernung des Kathodengases sogar auf ca. 0.15 Amp., nach dem Öffnen der Hähne sank sie rasch auf 0.135, dann langsam auf 0.06 Amp., welche Stromstärke bei geöffneten Hähnen nicht mehr überschritten wird, bei Erneuerung des Kühlwassers sogar auf 0.04 Amp. fällt. Die Elektrolyse ist nach ca. 400-stündiger Dauer beendet. Man erkennt diesen Punkt daran, dass das Anodengas kein Kohlendioxyd mehr enthält.

Es wurde schon erwähnt, dass durch Zusatz gut leitender, indifferenten Stoffe die Zersetzung beschleunigt werden kann. Zu diesem Zweck wurden 5–6 g Glykocoll und 2 g reines Kaliumsulfat in ca. 170 cem Wasser elektrolysirt; die Zersetzung war in diesem Falle bereits nach 62-stündigem Elektrolysiren beendet.

#### Untersuchung der Gase.

Die Mengen der in gleichen Zeiträumen an den Elektroden entwickelten Gase wechseln. Es wurde beispielsweise gemessen:

Kathodengas .	114.4	131.1	153.6	195.2	196.5	262.0	201.4	198.8	cem
Anodengas .	60.2	44.9	56.8	57.5	59.6	59.0	57.8	57.8	»

Das Kathodengas war nahezu reiner Wasserstoff; zur Analyse wurde das Gas, mit Luft gemengt, durch Palladiumasbest verbrannt; in den meisten Fällen verbleibt hierbei ein geringer unverbrannter Rest, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte; beim Mischen des vom Wasserstoff befreiten Gases mit Sauerstoff und Durchleiten durch eine Drehschmidt'sche Capillare war eine Contraction nicht sicher nachzuweisen. Einige bei der Verbrennung mit Palladium erhaltene Zahlen folgen:

Kathodengas . . . .	21.2	21.2	22.7	24.0	22.2	22.1	36.3	cem
Gefunden: Wasserstoff	20.4	20.3	21.8	22.9	22.2	21.4	35.8	»

Das Anodengas enthielt während der Dauer der Elektrolyse Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und einen unabsorbirbaren Rest, der als Stickstoff anzusehen ist. Das Kohlendioxyd verschwindet mit fortschreitender Zersetzung mehr und mehr aus dem Gasgemenge. Beobachtet wurden u. a. folgende Verhältnisse:

Anodisches Gasgemenge	CO <sub>2</sub>	O	Rest (CO, H und N)	Anodisches Gasgemenge	CO <sub>2</sub>	O	Rest (CO, H und N)
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
34.1	18.5	11.3	4.3	60.1	30.4	26.1	3.6
50.4	30.7	14.2	5.5	60.9	43.2	13.4	4.6
60.2	41.6	14.2	4.4	55.1	0.3	49.0	5.8
60.2	28.4	23.12	8.7	52.1	2.2	40.6	9.3
44.9	20.9	19.3	4.7	66.1	9.2	51.7	5.2

Kohlendioxyd und Sauerstoff wurden durch Absorption mit Kalilauge bzw. Pyrogallol bestimmt. Zur Analyse des nach Absorption des Kohlendioxyds und Sauerstoffs verbleibenden Restes wurde eine grössere Menge Anodengas zunächst von diesen Gasen befreit und dann successive mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt, in Mischung mit Luft über erhitzten Palladiumasbest geleitet, mit Kalilauge geschüttelt und zum Ueberfluss mit Sauerstoff gemischt durch eine rothglühende Drehschmidt'sche Capillare geleitet. Nur die Proben auf Kohlenoxyd und Wasserstoff ergaben positive Resultate. Der nach Entfernung dieser Gase verbleibende Rest ist Stickstoff. Die Zusammensetzung des Gemisches ist nicht constant.

Anodengas	Nach Absorption von CO <sub>2</sub> und O verbleibender Rest	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Stickstoff
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
251	23.5	4.4	12.2	6.9
241	21.7	4.2	8.95	8.55
238	17.4	4.6	8.5	4.3
229.7	19.8	5.4	11.3	3.1
239.5	21.2	5.6	—	—

Um dem Einwurf zu begegnen, dass das gefundene Kohlenoxyd aus der Pyrogallollösung stamme<sup>1)</sup>, wurde bei einem Theil der vorstehend angeführten Versuche die Absorption des Sauerstoffs nach L. L. de Koninck<sup>2)</sup> mittels weinsaurem Eisenoxydul-Kali vorgenommen.

#### Untersuchung der Lösungen.

Zur Isolirung der nicht gasförmigen Producte wurden die Lösungen mit Wasserdampf destillirt. Die basischen Antheile wurden dabei meist in zwei Fractionen zerlegt, indem die Lösungen zunächst ohne Zusatz, dann, um die an die entstandene Säure gebundenen Theile zu befreien, nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge destillirt wurden. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass diese Versuchsanordnung auch bei Anwesenheit unveränderten

<sup>1)</sup> Boussignault, Compt. rend. 57, 885.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1890, 727.

Glykocolls benutzt werden kann; Letzteres spaltet beim Destilliren seiner alkalischen Lösung mit Wasserdampf merkliche Mengen von Ammoniak nicht ab. Nach Abtreibung der basischen Producte wurde mit Phosphorsäure stark angesäuert und von neuem destillirt.

Die basischen Destillate wurden mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, wieder gelöst, filtrirt, von neuem verdampft, der Rückstand im Vacuum getrocknet und analysirt. Zum Nachweis, dass in dieser Substanz neben dem Chlorhydrat des Amins Salmiak vorliegt, wurde ein Antheil fractionirt mit Platinchlorid gefällt, und die ersten Fractionen analysirt. Die Menge des neben Ammoniak vorhandenen Amins geht aus den Analysenzahlen hervor; die Berechnungen wurden auf Gemenge von Ammoniak und Aethylendiamin bezogen; bei dem geringen Gehalt an Amin gelang die Isolirung desselben weder in freiem Zustand noch in Form von Salzen.

I. Glykocoll ohne Zusatz von Kaliumsulfat ca. 400 Stunden elektrolysirt.

a) Ohne Zusatz von Natronlauge destillirter Antheil: 0.2210 g Sbst.: 41.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgCO<sub>3</sub>. Gef. 65.77 pCt. Cl. — b) Nach Zusatz von Natronlauge destillirter Antheil: 0.2133 g Sbst.: 39.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 65.66 pCt. Cl.

NH<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 66.24.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.2HCl. » » 53.29.

Daraus ergibt sich für a) ein Gehalt von 3.63 pCt., für b) ein solcher von 4.48 pCt. Aethylendiaminsalz.

c) Ein Antheil der erhaltenen Chlorhydrate wurde in Wasser gelöst und fractionirt mit Platinchlorid gefällt: Erste Fraction: 0.5755 g Sbst.: 0.2523 g Pt. Gef. 43.84 pCt. Pt. — Zweite Fraction: 0.2824 g Sbst.: 0.1239 g Pt. Gef. 43.87 pCt. Pt. Ber. für PtCl<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 43.90 pCt. Pt. — Die Doppelsalze stellen also reines platinchlorwasserstoff-saures Ammonium dar.

II. Glykocoll ohne Zusatz von Kaliumsulfat 143 Stunden elektrolysirt.

α) Ohne Zusatz von Natronlauge destillirt: 0.2073 g Sbst.: 38.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 66.27 pCt. Cl. — 0.2276 g Sbst.: 42.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 66.36 pCt. Cl. — b) Nach Zusatz von Natronlauge destillirt: 0.2146 g Sbst.: 39.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 65.84 pCt. Cl.

Die zunächst übergehende Base ist reines Ammoniak, das nach Zusatz von Natronlauge destillirende Gemenge giebt einen Salzurückstand, welcher 3.01 pCt. Aethylendiaminchlorhydrat enthält.

III. Glykocoll unter Zusatz von Kaliumsulfat bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung elektrolysirt (62 Stunden):

Die erhaltene Lösung wurde nach Zusatz von Natronlauge destillirt: 0.4099 g Sbst.: 1.0989 g AgCl. Gef. 66.23 pCt. Cl. — 0.3519 g Sbst.: 0.9397 g AgCl. Gef. 66.03 pCt. Cl.

Das erhaltene Salz ist reiner Salmiak.



## IV. Glykocoll unter Zusatz von Kaliumsulfat 25 Stunden elektrolysiert:

a) Ohne Zusatz von Natronlauge destilliert: 0.2138 g Sbst.: 40.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 66.33 pCt. Cl. b) Nach Zusatz von Natronlauge destilliert: 0.2068 g Sbst.: 38.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 65.75 pCt. Cl.

Das bei der directen Destillation erhaltene Salz ist reiner Salmiak, das aus der alkalisirten Lösung erhaltene Salz, dessen Menge etwas mehr als ein Drittel des vorher gewonnenen betrug, enthielt 3.78 pCt. Aethylendiaminsalz.

Die sauren Destillate wurden auf Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure geprüft. Die Reaction auf Oxalsäure fiel ganz negativ aus. Die mit Chlorcalcium versetzte Lösung gab weder direct, noch auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumacetat einen Niederschlag. Auch Essigsäure konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Als die saure Lösung mit Silberoxyd gekocht und das Filtrat vom Silberoxyd noch so lange erhitzt wurde, als es Metall abschied, lieferte die Lösung beim Abdampfen nur einen minimalen Rückstand weisser Krystalle. Auch als die Lösung zur Zerstörung der Ameisensäure einige Zeit mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht und dann destilliert wurde, konnte mit dem mit wenig Natronlauge alkalisirten und abgedampften Destillat weder eine deutliche Kakodylreaction, noch Essigestergeruch erhalten werden.

Das erwähnte Verhalten der Lösung gegen Silberoxyd deutet bereits auf Ameisensäure. Der weitere Nachweis derselben wurde mit Hilfe von Quecksilberchlorid erbracht. Wurde eine Probe der Lösung mit Sublimatlösung, event. unter Zusatz von Natriumacetat, einige Zeit gekocht, so schied sich ein weisser Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak übergossen wurde. Er färbte sich dabei intensiv schwarz, bestand also aus Calomel bezw. Quecksilberoxydulacetat. Die Reduction von Quecksilber-Oxyd- zu -Oxydul-Salzen ist bekanntlich eine für Ameisensäure charakteristische Reaction.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

### 281. An. Medwedew: Ueber ein Derivat der Glucuronsäure und des *p*-Nitrophenylhydrazins.

(Eingegangen am 7. April 1905.)

Bei der Ermittlung von Methoden zur Abscheidung und Bestimmung des physiologisch wichtigen Acetons und der Acetessigsäure hatte ich Gelegenheit, mich davon zu überzeugen, dass unter gewissen Bedingungen wässrige Lösungen dieser Substanzen ungemein leicht