

der Rest der genannten Lauge, sowie noch 16.8 g Ätzkali in 100 ccm Wasser zugefügt. Die Prozedur erforderte etwa 4—6 Stdn. Dann wurde das Chloroform im Scheidetrichter abgelassen und aus der klar filtrierten Lösung durch Zusatz von Essigsäure bis zur gerade deutlichen sauren Reaktion das phosphorylierte Produkt gefällt. Die Abscheidung kann durch Eintragen von Kochsalz oder von Ammoniumsulfat vervollständigt werden; auch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade ist nützlich.

Die in weißen Flocken abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, auf dem Filter mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktionen auf Phosphorsäure und Chlor ausgewaschen und dann mit Alkohol und Äther behandelt. Es resultiert ein weißes Pulver, das nach dem Trocknen schwach gelb erscheint.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.4796 g Sbst. ergaben (nach Kjeldahl) 0.0744 g N. — 1.4066 g Sbst. ergaben 0.0634 g $Mg_2P_2O_7$ (= 0.0176 g P). — 0.4971 g Sbst.: (nach Kjeldahl) 0.0783 g N. — 0.1803 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1212 g Sbst.: 0.2333 g CO_2 , 0.0774 g H_2O . — 1.5115 g Sbst.: 0.0694 g $Mg_2P_2O_7$ (= 0.0193 g P). — 1.2132 g Sbst.: 0.0688 g $BaSO_4$ (= 0.00945 g S).

Gef. C 52.49, H 7.09, N 15.51, 15.75, 15.69, P 1.25, 1.28, S 0.78.

Die Ausbeute betrug 3.7 g.

Es läßt sich natürlich nicht ohne weiteres behaupten, daß die phosphorylierte Verbindung frei vom Ausgangsmaterial ist. Sie verändert jedoch durch Umfällen aus Kalilauge durch Essigsäure ihre Zusammensetzung nicht. Im Gegensatz zum Lactalbumin hat das phosphorylierte Produkt, wie die natürlichen Nucleoalbumine, deutlich saure Eigenschaften. Beachtenswert ist, daß die Zusammensetzung der des wichtigsten Phosphorproteins, des Caseins (C 52.96, H 7.05, N 15.65, P 0.85, S 0.76 nach Hammarsten), sehr ähnlich ist.

Die Phosphorylierung in wäßriger Lösung hat sich vielfacher Anwendung fähig erwiesen; inzwischen hat Hr. cand. phil. Kretschmer die Galaktose-phosphorsäure und die Fructose-phosphorsäure dargestellt.

325. Georges Karl: Über einige neue Thoriumsälze.

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

1. Thoriumpikrat, $Th(C_6H_2N_3O_7)_4 + 10H_2O$, läßt sich gewinnen, indem eine wäßrige, heiße Thoriumnitratlösung mit pikrinsaurem Ammonium versetzt wird. Das Thoriumpikrat setzt sich sofort als Öl auf dem Boden des Gefäßes ab, wo es mehrmals mit wenig heißem Wasser gewaschen wird. Beim Erkalten erstarrt das Öl als eine gelbe, harte, kristallinische Substanz, die ge-

pulvert und auf einer Tonplatte getrocknet wird. Die Fällung des Thoriums durch Pikrinsäure ist nicht quantitativ¹⁾. Auf diese Weise gewonnen, kristallisiert Thoriumpikrat in mikroskopischen, strahlenförmig angeordneten Nadeln. Das Thoriumpikrat besitzt einen merkwürdig niedrigen Schmelzpunkt (52—53°). Läßt man es nach dem Schmelzen langsam erkalten, so bleibt es im geschmolzenen Zustande und erstarrt erst gegen 32°. Auf bloßer Flamme erhitzt, explodiert es. Zur Analyse wurde Thoriumpikrat mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, die Schwefelsäure abgedampft, das Sulfat im Platintiegel bis zu konstantem Gewicht stark erhitzt und das Thorium als reines Thoriumoxyd gewogen. Das Krystallwasser wurde bei 105° bestimmt; außerdem wurden noch einige Verbrennungen ausgeführt.

Berechnet für		Gefunden		
Th(C ₆ H ₂ N ₃ O ₇) ₄ + 10H ₂ O		I.	II.	III.
Th O ₂	19.96	19.73	19.98	19.81%
C	21.74	21.52	21.63	21.62 »
H	0.61	0.76	0.69	0.81 »
H ₂ O	13.60	13.78	13.93	13.69 »

Das entwässerte Pikrat bildet eine glasige, gelbe, durchscheinende Substanz, welche bei 100° noch nicht flüssig ist. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden im Thermostaten bei 25° nach dreistündigem Rühren durchgeführt, und das Salz wurde nach Verwandlung in Oxyd gewogen. Gefunden:

- I. 100 ccm Wasser bei 25° lösen 0.3050 g Th(C₆H₂N₃O₇)₄ + 10H₂O
- II. 100 » » » 25° » 0.3054 » » »

2. Thoriumhippurat: (C₆H₅.CO.NH.CH₂.COO)₄Th. Die wäßrige Lösung des Thoriumnitrats wird mit der berechneten Menge Ammoniumhippurat versetzt, wobei eine weiße Fällung stattfindet. Nach dem Waschen mit heißem Wasser wurde der Niederschlag auf einer Tonplatte getrocknet und durch Verbrennung analysiert.

Berechnet für		Gefunden.		
(C ₆ H ₅ .CO.NH.CH ₂ .COO) ₄ Th		I.	II.	III.
Th O ₂	28.00	27.97	27.86	28.20%
C	45.72	45.56	—	45.62 »
H	3.41	3.63	—	3.70 »

Thoriumhippurat bildet ein weißes kristallinisches Pulver, in verdünnter HCl, H₂SO₄ und HNO₃ löslich, in CH₃.COOH leicht löslich, in Wasser nur wenig. Gefunden:

- 100 ccm Wasser bei 25° lösen 0.0318 g (C₆H₅.CO.NH.CH₂.COO)₄Th.

3. Basische Thoriumchloracetate lassen sich gewinnen, indem man basisches, frisch vorbereitetes Thoriumcarbonat mit der betr. chlorierten Essigsäure versetzt.

a) Basisches Thoriummonochloracetat (ClCH₂.COO)₂Th(OH)₂ + H₂O, kristallisiert aus heißem Alkohol in sehr kleinen weißen Nadeln.

¹⁾ Vergl. Floyd J. Metzger, Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 904 [1902].

b) Basisches Thoriumdichloracetat, $(Cl_2CH.COO)_2Th(OH)_2$, aus Alkohol krystallisiert, erscheint als kleine Prismen welche sich beim Abdampfen der Lösung zusammenfügen und Schuppen bilden.

c) Basisches Thoriumtrichloracetat, $(Cl_3C.COO)_2Th(OH)_2$, bildet glänzende, durchsichtige, kleine Oktaeder, die Krystallwasser enthalten, welches sie aber schon an der Luft teilweise verlieren indem sie weiß und undurchsichtig werden.

Die Eigenschaften und Analysen dieser verschiedenen Verbindungen, sowie Experimente über Thoriumborat werden in einer späteren umfangreicheren Abhandlung veröffentlicht werden.

Zum Schluß erlaube ich mir noch Hrn. Prof. H. Erdmann meinen besten Dank für seine gütigen Ratschläge auszusprechen.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

326. M. Busch: Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Hantzsch über Homochromisomerie.

(Eingegangen am 23. Juni 1910.)

Hr. Hantzsch hat in der oben genannten Arbeit im letzten Heft dieser Berichte (S. 1651) übersehen, daß E. Pungs und ich¹⁾ die beiden Formen des Methyl-pikryl-anilins zuerst als solche erkannt und auch die gegenseitige Umwandlung bereits durchgeführt haben.

Wenn in einer Fußnote der zweiten Abhandlung »Über Chromoisomerie und Homochromisomerie von Nitranilinen« (S. 1663) gerügt wird, daß wir in der oben zitierten Publikation verschiedenfarbige Nitraniline als Isomere bezeichnet haben, ohne ihr Molekulargewicht zu bestimmen und den Nachweis ihrer Isomerie zu liefern, so möchte ich darauf erwidern, daß wir nach dem ganzen Verhalten der fraglichen Verbindungen Polymerie allerdings für sehr unwahrscheinlich gehalten haben, und ebenso scheint es den HHrn. Sudborough und Picton²⁾ ergangen zu sein, die schon vor 4 Jahren »these examples of isomerism« erwähnen. Damit soll natürlich die Notwendigkeit der Molekulargewichtsbestimmung durchaus nicht in Abrede gestellt sein. Wir waren aber gar nicht in der Lage, die neu aufgefundenen, verschiedenfarbigen Pikrylaniline — je zwei Formen von Pikryl-*m*- und -*p*-toluidin, die Hantzsch auch beschreibt — näher zu studieren, und mußten uns auf die Wiedergabe der vorhandenen experimentellen Daten beschränken, nachdem Hr. Geheimrat Hantzsch mich davon in Kenntnis gesetzt hatte, daß die Lösung der Isomeriefrage bereits seit längerer Zeit in seinem Laboratorium in Angriff genommen worden war.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 546.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 586.