

der von uns durch Reduktion erhaltenen, den gleichen stark basischen, etwas modrigen Geruch und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Das Chlorhydrat schmolz ebenfalls bei 196—197°, wie auch eine Mischprobe mit unserem Präparat.

0.1428 g Sbst.: 0.3405 g CO<sub>2</sub>, 0.1138 g H<sub>2</sub>O. — 0.1294 g Sbst : 9.1 ccm N (17°, 716 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N, HCl. Ber. C 64.74, H 8.63, N 7.55.

Gef. » 65.03, » 8.92, » 7.80.

Damit ist die Konstitution des höher siedenden Hydrazins und weiterhin auch seine merkwürdige Bildung aus Diäthylnitrosamin und Brombenzolmagnesium mit voller Genauigkeit aufgeklärt.

## 122. Hans Friedenthal: Über quantitative chemische Analyse von Gemengen mit Verwendung der Differenzen im spezifischen Gewicht.

[Eingegangen am 7. März 1911; vorgetragen in der Sitzung am 27. Febr. 1911.]

Die Chemie, die ausgebaute und erfolgreichste aller Naturwissenschaften, verfügt über so bewährte Trennungsmethoden und Hilfsmittel der quantitativen Analyse, daß jede prinzipielle Neuerung einen schweren Stand dem bewährten Alten gegenüber haben wird, ehe sie sich durchsetzen kann. Es liegt keinerlei Bedürfnis vor, die bisherigen Methoden durch andere zu ersetzen, wohl aber sie zu ergänzen und zu unterstützen.

Bisher haben hauptsächlich die Mineralogen von der Trennung der Körper in Gemengen nach dem spezifischen Gewicht Gebrauch gemacht, Physiologen und Chemiker wenig oder gar nicht, weil sie mit Flüssigkeiten in der Mehrzahl der Fälle und mit gelösten Körpern zu tun hatten. Mit den bisherigen Hilfsmitteln läßt sich eine quantitative Trennung in Lösungen nicht durchführen. Man kann sich jedoch in vielen Fällen der Untersuchung von Blut, Milch, Harn, Galle und anderen komplizierten Lösungsgemengen die chemische Untersuchung dadurch erleichtern, daß man auf möglichst schonende Weise das Lösungsmittel, in diesem Falle Wasser, entfernt, den Rückstand durch Verreiben aufs feinste verteilt und alsdann eine quantitative Trennung nach dem spezifischen Gewicht vornimmt.

Als ein sehr geeignetes Mittel zur Trennung von Salzen, Kohlenhydraten und Eiweißkörpern im entfetteten Trockenrückstand erwies sich Bromoform resp. Methylenjodid. Die übergroße Mehrzahl der den physiologischen Chemiker interessierenden Substanzen ist spezifisch

leichter als Bromoform, Eisensalze und einige Calciumsalze schwerer (spezifisches Gewicht von  $\text{CHBr}_3 = 2.900$ ). Durch Verdünnen mit Toluol oder Xylol kann man sich eine außerordentlich fein abgestufte, lückenlose Skala von Flüssigkeiten zwischen den spezifischen Gewichten von 2.90 (event. 3.34) und 0.70 (Xylol) herstellen. Kleinere Änderungen im spezifischen Gewicht der Flüssigkeiten bewirkt man am zweckmäßigsten durch Änderung der Temperatur. Die feinste Pulverisierung und mechanische Trennung der Trockenrückstände erwirkt man durch die käuflichen Achtreibemaschinen mit elektrischem Antriebe. Die quantitative Trennung der zu Boden gesunkenen und der schwimmenden Schicht geht in Schütteltrichtern meist leicht vonstatten. Wo es nötig war, durch Zentrifugieren eine scharfe Trennung der Schichten zu erzielen, bediente ich mich eines zu diesem Zwecke gebauten, starkwandigen Gefäßes mit einem Glashahn in der Mitte seiner Länge, dessen Durchbohrung dieselbe Weite besaß, wie das Rohr, so daß beim Zentrifugieren die Niederschläge ungestört passieren konnten. Damit beim Schleudern ein vorstehender Hahngriff nicht abgebrochen werden kann, besaß der eingeschliffene Glashahn zwei Löcher, so daß mit Hilfe eines Steckschlüssels die Drehung des Hahns bewerkstelligt werden konnte. Die kleine Vorrichtung besaß keinen beim Zentrifugieren dem Zerschneiden ausgesetzten Teil, erlaubte aber nach Umdrehung des Glashahnes eine absolut quantitative Trennung der oberen und unteren Schicht.

Ein Beispiel möge die Nützlichkeit dieses einfachen Verfahrens erläutern. Man will in einer Lösung, welche neben Chlornatrium noch Chlorkalium enthält, beide Bestandteile quantitativ bestimmen. Diese Aufgabe ist bisher nur mühsam und ungenau zu lösen, wenn sehr geringe Mengen Chlornatrium zugegen sind. Die spezifische Gewichts-differenz 1.98 für Chlorkalium und 2.10 für Chlornatrium ist genügend, um Spuren von Chlorkalium quantitativ in einer Lösung vom spezifischen Gewicht 2.04 zur Abscheidung zu bringen.

Eine zweite Art der Benutzung der Differenzen des spezifischen Gewichtes zur quantitativen Analyse von Lösungen erfordert zwar außerordentliche Apparate und Vorkehrungen, verspricht aber dafür einen ähnlich bedeutsamen technischen Fortschritt für die Chemie, wie ihn die Erfindung des Mikroskopes für die Biologie bedeutete.

Es handelt sich um Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Zentrifugalkraft bis zur quantitativen Trennung von Lösungsmittel und Gelöstem. Calcar und Lobry de Bruyn hatten bereits angegeben, daß es ihnen gelungen sei, Natriumsulfat aus gesättigter Lösung abzuscheiden durch eine Zentrifuge, welche nur 2400 Touren in der Minute leistete bei einem Durchmesser von 21 cm (Zentrifugalkraft 400000 Dynen).

Bei zahlreichen Nachprüfungen selbst mit einer vielfach größeren Zentrifugalkraft gelang es mir nicht, diese Angabe zu bestätigen. Im Winter und in kühlen Kellern ist man bei dem Zentrifugieren von Salzen leicht Täuschungen unterworfen durch Auskrystallisieren infolge von Kältewirkung.

Die Zentrifugalkraft steigt bei gleichem Zentrifugendurchmesser im Quadrat der Umdrehungszahl, die technischen Schwierigkeiten der Herstellung solcher Zentrifugen dagegen bedeutend rascher.

Mit einer Zentrifuge von 10000 Umdrehungen pro Minute und einer Zentrifugalkraft von etwa 800 Millionen Dynen gelingt es aus Kuhmilch das Casein quantitativ in etwa 3 Stunden auszuschleudern. Das Milchplasma ist nach Entfernung des Caseins noch opalescent und enthält die übrigen Eiweißkörper der Milch. Hier ist also zum ersten Male die quantitative Trennung zweier Eiweißkörper aus einer Lösung durch Zentrifugalkraft möglich geworden. Das abgeschleuderte Casein ist nicht chemisch rein, es enthält noch Lecithin und Eisen. Das Milchlippfett sondert sich bei derartig starkem Zentrifugieren in eine flüssige und eine feste Schicht. Durch Jodieren und Zentrifugieren mit wäßriger Lösung gelingt es leicht, die Fette mit ungesättigten Bindungen von den übrigen zu trennen. Jodieren und Bromieren erscheint in sehr vielen Fällen als ein sehr geeignetes Mittel, Differenzen des spezifischen Gewichtes außerordentlich zu erhöhen und damit eine quantitative Trennung nach dem spezifischen Gewicht durchzuführen. Eine Erhöhung der zur Verfügung stehenden Zentrifugalkraft auf viertausend Millionen Dynen hat sich bisher trotz zweijähriger Versuche noch nicht für längere Zeit durchführen lassen. Die bisherigen Versuche berechtigen aber zu der Hoffnung, daß es gelingen wird, die Mehrzahl aller Substanzen aus ihren Lösungen abzuscheiden. Scheinlösungen lassen sich heute bereits mit Hilfe der fertiggestellten Zentrifuge entmischen und eine Reihe von Kolloiden, aber nicht alle Kolloide, quantitativ abscheiden. Durch Abschleudern aller Mikroorganismen gelingt es mit Hilfe der neuen Zentrifuge jede Lösung zu sterilisieren. Auf die Wichtigkeit der Anwendung der Zentrifugalkraft für die Kolloidchemie braucht wohl nicht ausführlicher hingewiesen zu werden; wohl aber verdient es einen Hinweis, daß die quantitative Analyse der Eiweißkörper und die Darstellung ihrer Spaltungsprodukte bei Anwendung der Trennung nach dem spezifischen Gewicht auch ohne Vergrößerung der Zentrifugalkraft einen erneuten Aufschwung zu nehmen verspricht.

Bezüglich des Technischen ist zu bemerken, daß eine arbeitsfähige Zentrifuge mit 10000 Umdrehungen pro Minute seit einiger Zeit, eine Zentrifuge für 20 000—30 000 Umdrehungen pro Minute

bei einem Raddurchmesser von 36 cm soeben fertiggestellt und eine weitere für projektierte 100000 Umdrehungen im Bau begriffen ist.

Die Apparatur für die Arbeiten mit den Differenzen des spezifischen Gewichtes ist nicht allzu kompliziert und die Beschaffung jedem größeren chemischen Laboratorium ermöglicht. Man bedarf zunächst der üblichen Trockenapparate und Entfettungsapparate, um die Überführung der quantitativ zu bestimmenden Substanzen in den festen Zustand zu bewirken und durch Entfernung der Fette eine erstmalige Sonderung des Gemenges auszuführen. Der entfettete, im Vakuum getrocknete Rückstand wird auf einer Reibmaschine<sup>1)</sup> zu möglichst feiner Verteilung gebracht. Unter dem Mikroskop läßt sich der Grad der Feinheit des zu untersuchenden Gemenges bequem und ohne wägbare Verluste kontrollieren.

Die Trennung in Schichten von verschiedenem spezifischen Gewicht kann in kleinen Schütteltrichtern mit Glashahn erfolgen, wenn man durch Absitzen eine Trennung der Schichten eintreten läßt. Will man zentrifugieren, so bedient man sich der oben beschriebenen Gläser mit Mittelbahn ohne vorstehende Teile. Mit 6 Schütteltrichtern, resp. 6 Zentrifugierröhrchen wird man in der Mehrzahl der Fälle ausreichen.

Alle Zentrifugen erfordern derart starke Sicherheitsmäntel, daß ein Zertrümmern des Zentrifugenrades ohne jede Gefahr für die Umgebung erfolgen kann. Bisher sind die Schutzvorrichtungen an Zentrifugen durchgängig zu schwach konstruiert gewesen, während an den von mir benutzten Zentrifugen ohne jede Gefahr gearbeitet werden konnte. Die Gläser, in welchen geschleudert wird, sind aus bestem Jenenser Duraxglas eigens gefertigt. Durch Eingießen in Paraffin werden die Gläser in ihrem Chromnickelstahlmantel vor dem Zerbrechen geschützt und bei etwaigen Zerspringen die Bruchstücke in ihrer Lage festgehalten. Ohne derartige Schutzmaßregel ist eine sehr rasch gehende Zentrifuge der Zertrümmerung ausgesetzt bei Zerspringen der Gläser, da alsdann der Schwerpunkt der bewegten Masse eine plötzliche Lageänderung erleidet. Es ist bekannt, daß die Gläser der Zentrifugen vor dem Gebrauch genau austariert sein müssen, um ein Schleudern der Zentrifugenwelle zu verhindern.

Bei genauer Befolgung aller Vorschriften wird sich ein jeder Chemiker leicht und ohne Gefahr in den Gebrauch rasch laufender

<sup>1)</sup> Alle vom Vortragenden benutzten Maschinen und Apparate können bezogen werden von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Scharnhorststraße 22.

Zentrifugen einarbeiten können. Die bei dieser Arbeit nötige Akkuratessse ist ja gerade für den Chemiker zur Gewohnheit geworden.

In den obigen Zeilen ist wiederholt darauf hingewiesen, daß die Trennung von Substanzen nach dem spezifischen Gewicht von der Beschaffung rasch laufender Zentrifugen unabhängig gestaltet werden kann und alsdann in geeigneten Fällen ohne jede kostspielige Apparatur mit Hilfe einiger Gläschen und Reagenzien sich ausführen läßt.

Ob das Problem, alle Körper aus ihren Lösungen abzuscheiden, mit den heutigen Hilfsmitteln lösbar ist, müssen Versuche entscheiden. Immunkörper, Antitoxine und Fermente sind mit Hilfe der Zentrifugalkraft in weit höherem Maße der Untersuchung zugänglich geworden als bisher.

Die Fülle in Angriff zu nehmender Aufgaben, deren Lösung durch die Benutzung der Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes und durch Verwendung der Zentrifugalkraft möglich geworden ist, überschreitet so sehr die Kräfte eines einzelnen und eines kleinen Privatlaboratoriums, daß der Vortragende glaubte, die Chemiker aufmerksam machen zu sollen auf die manchmal so sehr bequeme quantitative Analyse von Substanzgemengen mit Benutzung der Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes.

### 123. Rud. Wegscheider: Notiz über $\alpha$ -Phenyl-tricarballylsäure.

(Eingegangen am 9. März 1911.)

Eine Anfrage der Beilstein-Redaktion über die Beziehung der von J. Hecht<sup>1)</sup> in meinem Laboratorium dargestellten krystallwasserhaltigen  $\alpha$ -Phenyl-tricarballylsäure (Schmp. 110°) zu der von Stobbe und Fischer<sup>2)</sup> dargestellten wasserfreien vom Schmp. 199° (die uns unbekannt geblieben war), hat mich veranlaßt, den Schmelzpunkt des von Hrn. Hecht zurückgelassenen Präparates nochmals zu prüfen. Die Probe schmolz in geschlossener Capillare ohne auffällige Gasentwicklung bei 110–115°, wurde bei 165–173° (bei einer anderen Bestimmung schon bei 156°) wieder fest und schmolz dann neuerdings bei 196–201° ohne auffällige Gasentwicklung. Hierdurch wird es möglich, daß die Säuren von Stobbe und Hecht identisch sind und sich nur durch den Krystallwassergehalt unterscheiden. Unaufgeklärt bliebe dann, warum Stobbe und Fischer ihre Säure auch beim Umkrystallisieren aus Wasser krystallwasserfrei erhielten. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß die Säuren auf verschiedene Art dargestellt waren und

<sup>1)</sup> M. 24, 371 [1903].

<sup>2)</sup> A. 315, 245 [1901].