

kennen giebt.¹⁾ Wann dieselbe ihr Ende erreicht und ob dann Körper von constanter Zusammensetzung erhalten werden, könnte nur durch sehr lange Zeit erfordernde, weitere Untersuchungen festgestellt werden. Ich will am Schlusse noch bemerken, dass die von mir angegebenen Veränderungen des krystallisirten Bixins vollkommen im Einklange mit den in der Praxis gemachten Erfahrungen stehen, nach welchen der Orleanfarbstoff als ein sehr wenig luft- und lichtbeständiger angesehen wird.

Wien, April 1878, Univ.-Laborat. des Prof. von Barth.

219. v. Rechenberg: Ueber die Einwirkung von Jod auf kohlen-saures Guanidin und Nitrosoguanidin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. April; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Auf die Mittheilung von Iwan Kamenski: „Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze“²⁾ sehe ich mich genöthigt, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Jod auf kohlen-saures Guanidin und auf Nitrosoguanidin zu veröffentlichen, welche ich in der Absicht unternommen habe, einfach substituirte Guanidine, als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen, darzustellen, nachdem ich die Unmöglichkeit eingesehen, die freie Guanidinbase in hinreichenden Quantitäten rein zu erhalten.

a. Alkoholische Jodlösung in concentrirte kohlen-saure Guanidin-Lösung eingetragen entfärbt sich sofort. Erwärmen begünstigt die Reaction. Aus der klaren, grünlich gelben Lösung scheidet sich bei Zusatz von Wasser Jodoform aus. Im Filtrat krystallisiren beim Abdampfen kleine, farblose, würfelähnliche Kryställchen aus. Schon verdünnte Salzsäure trennt Jodwasserstoffsäure von ihnen. Sehr wahrscheinlich liegt hier das von Bannow zuerst dargestellte jodwasserstoffsäure Guanidin war. Der Vorgang ist nach Lieben's Abhandlung³⁾ über Jodoformbildung unschwer zu erklären.

b. Jod in concentrirte Lösung von kohlen-saurem Guanidin unter Erhitzen eingetragen löst sich bald in beträchtlichen Mengen. Vorher aber bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine dickflüssige, rothbraune, metallisch grün schimmernde Masse, jedenfalls ein Polyjodid analog den von Weltzien⁴⁾ dargestellten Superjodiden. Nach

¹⁾ Eine kleine Probe, eine Bixinnatriumlösung, mehrere Monate hindurch möglichst dem directen Sonnenlichte und dem Zutritte der Luft ausgesetzt, war fast ganz farblos geworden.

²⁾ Diese Berichte XI, 619. Ich erhielt das betreffende Heft heut Morgen zuge-schickt.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. VII.

⁴⁾ Ibid. 91, S. 33.

beendetem Eintragen krystallisiren hexagonale, grosse, sehr schön ausgebildete, wasserklare Krystalle aus. Sie enthalten noch Kohlensäure, welche von Salzsäure sofort unter Jodabscheidung ausgetrieben wird. Bei 195° zersetzen sie sich unter Gelbwerden, ohne zu schmelzen und ohne zu verpuffen. In Wasser wie in Alkohol lösen sie sich leicht.

c. Jod mit kohlenurem Guanidin zusammengerieben wirkt auf letzteres schnell bräunend ein. Löst man das Gemenge unter Erwärmen in Wasser und setzt so lange Jod hinzu, als die Lösung noch klar bleibt, so krystallisiren beim Adampfen schöne, monokline, farblose Krystalle aus, die keine Kohlensäure mehr enthalten und erst durch rauchende Salpetersäure Jod freigeben. Salpetersaures Silber bewirkt in kalter wie warmer Lösung der Krystalle keine Fällung. Sie sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und zersetzen sich bei 190° ohne zu schmelzen und ohne zu verpuffen.

d. Es war mir interessant, die Einführung von Jod noch nach der Methode Hlasiwetz und Weselsky zu versuchen, besonders da Weselsky¹⁾ zu dem Resultat gekommen war, dass sie „ganz wirkungslos ist bei den den nicht aromatischen Gruppen angehörigen Substanzen“, beispielsweise auch bei Harnstoff, Kreatin und Kreatinin.

In concentrirte Lösung von kohlenurem Guanidin trug ich unter Erwärmen abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd ein. Das gebildete Quecksilberjodid löste sich in beträchtlichen Mengen in der grünlich gelben, klaren Flüssigkeit. Nach dem Filtriren wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff und die freigewordene Jodwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt. Ich erhielt aus dem Filtrat schöne Krystalle mit einer geringen Gelbfärbung. Ich konnte sie noch nicht weiter untersuchen.

Zur Jodirung von Nitrosoguanidin habe ich mir letzteres analog dem Verfahren von Jousselin²⁾ dargestellt, indem ich in ein Gemisch gleicher Moleküle von kohlenurem Guanidin und salpetrigsaurem Kali concentrirte Salpetersäure tropfenweis eintrug. Es trat sofort stürmische Reaction ein, in Strömen entwichen Untersalpetersäure, salpetrige Säure und zuletzt Stickoxyd, bis schliesslich nach fortdauerndem Zusetzen von Salpetersäure sich eine klare, gelbe Lösung bildete. Während des Erhaltens schieden sich grosse Mengen von dem schwerer löslichen Nitrosoguanidin aus, das abfiltrirt, wie auch Jousselin angiebt, nur mit kaltem Wasser ausgewaschen und in heissem einmal umkrystallisirt zu werden brauchte, um hinreichend rein zu sein.

e. Wie unter a wurde auch hier alkoholische Jodlösung in concentrirte Lösung von Nitrosoguanidin unter starkem Erwärmen ein-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 174, S. 99.

²⁾ Compt. rend. 1877, S. 548.

getragen, es genügte eine bei Weitem geringere Menge Jod. Jodoform bildete sich hier nicht. Beim Eindampfen der klaren Lösung schieden sich kleine, wasserklare Kryställchen aus, die selbst rauchende Salpetersäure nicht zu zersetzen vermochte. Durch Glühen derselben mit Kalk konnte Jod leicht nachgewiesen werden. Sie schmolzen bei 210° unter gleichzeitiger Zersetzung.

f. Ferner habe ich noch Jod mit Nitrosoguanidin zusammen gerieben und zuletzt auch noch durch gleichzeitige Anwendung von Quecksilberoxyd Jod einzuführen versucht. Im ersteren Fall erhielt ich ein Produkt, das sich gegen Säuren wie das unter e verhielt. Beide sind noch nicht weiter untersucht.

Meine nicht hinlänglich genau übereinstimmenden Resultate der Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff lassen die Aufstellung einer Formel noch nicht zu. Die Verbrennung im offenen Rohr ist bei diesen überaus jodreichen Körpern trotz mehrfacher Versuche bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln nicht möglich. Durch salpetersaures Silber wird aus einigen Verbindungen Jodsilber gefällt, jedoch nicht in bestimmten Mengen.

Einige Vorversuche über die Einwirkung von Jod auf Rhodanganidin zeigten einen sehr befriedigenden Verlauf. — Betreffs der Resultate, welche Kamenski erhalten, möchte ich bemerken, dass bei seiner Methode, Brom auf kohlenensaures Guanidin einwirken zu lassen, die Entstehung eines Körpers: $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{BrH} + \text{Br}_2$ nicht wohl denkbar ist. Die Bildung der Bromwasserstoffsäure setzt auch die Substituierung eines Wasserstoffatoms im Guanidin durch Brom voraus.

Veraulasst durch obenerwähnte Mittheilung von Hrn. S. Kamenski gebe ich gern die Absicht auf die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze weiter auszudehnen, bitte aber, mir mein anfangs gestecktes Ziel: Die Produkte der Einwirkung von Jod auf Guanidinsalze und auf das Nitrosoguanidin ferneren Untersuchungen zu unterziehen, überlassen zu wollen.

Leipzig, den 10. April 1878.

Chem. Universitäts-Laboratorium.

220. B. Brauner: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 13. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 4. Hefte dieser Berichte (Nr. 89.) haben die HH. L. F. Nilsson und Otto Pettersson ihre Arbeit über die specifische Wärme des Berylliums veröffentlicht, und schliessen aus der für dieselbe erhaltenen Zahl, dass dem Beryllium nicht das Atomgewicht 9.2 zukommt, sondern dass dasselbe mit dem Atomgewicht 13.8 (Oxyd Be_2O_3) der Aluminiumgruppe angehört.