

Die Bildung dieses Trijodids aus der Carbinolbase muss natürlich noch von einem Jodierungs- oder Oxydations-Process begleitet sein.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbinolbase verläuft bei 100° in der Weise, dass Phenylacridinjodmethylat zurückgebildet wird. Die Carbinolbase verhält sich demnach durchaus wie ein quartäres Ammoniumhydroxyd, da solche nach A. W. Hofmann die Jodide regenerieren. Es ist demnach auch der Weg zu einer Aufspaltung des Ringes durch erschöpfende Methylierung in der Acridinreihe verschlossen.

Die Reactionen des Oxydihydrumethylphenylacridins zeigen, wie nahe diese Verbindung dem isomeren Phenylacridinmethylumhydroxyd steht, obgleich in der Structurformel diese Verwandtschaft nicht zum Ausdruck kommt. Ich kann mich nicht der Ansicht verschliessen, dass auch hier eine Möglichkeit in Betracht gezogen werden muss, die für die Chemie der Cyclammoniumbasen von grosser Tragweite ist, nämlich die der Isomerisation von Oxydihydrobasen zu Ammoniumverbindungen, wie sie aus den Versuchen Hantzsch's und Kalb's mit dem Cotarnin¹⁾ folgt — eine Möglichkeit, die bereits von Gadamer und Brunner erörtert wurde und geeignet erscheint²⁾, eine Anzahl von Widersprüchen, die noch bei den einfachsten Repräsentanten der Cyclammoniumbasen besteht, zu heben, falls ihre allgemeine Anwendbarkeit angenommen wird.

Genf, Universitätslaboratorium, Juli 1902.

517. C. A. Lobry de Bruyn: Unlösliche anorganische Körper in colloïdaler Lösung.

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Die im 12. Heft (S. 2206, 2219, 2224, 2236) dieses Jahrganges der »Berichte« erschienenen Abhandlungen C. Paal's erinnern mich an einige einfache Versuche, welche ich im Anschluss an frühere Arbeiten³⁾ und unter Berücksichtigung einer Publication Vaudin's⁴⁾ vor einiger Zeit ausgeführt habe.

Früher habe ich gezeigt, dass man der sichtbaren Präcipitation sehr vieler unlöslicher Körper dadurch vorbeugen kann, dass man sie

¹⁾ Diese Berichte 33, 2274 [1900].

²⁾ Also die umgekehrte Reaction der allgemein bei den Cyclammoniumhydroxyden angenommenen Isomerisation in Oxydihydrocyclamine.

³⁾ K. Akademie Amsterdam, 25. Juni 1898, Recueil 19, 236, 251.

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur 1902, 85. Sur un rôle particulier des hydrates de carbone dans l'utilisation des sel insolubles par l'organisme. C. 1902, I, 535.

in einer Gelatinelösung sich bilden lässt. Die Umsetzungen finden dann zwar in normaler Weise statt, doch bleiben die neu gebildeten Molekeln des unlöslichen Körpers deshalb unsichtbar, weil das colloïdale Milieu ihre Beweglichkeit dermaassen hemmt, dass sie nicht zu grösseren sichtbaren Complexen zusammentreten können. Die Körper bleiben also colloïdal gelöst.

Man kann demnach mit Hülfe von Gelatine Erscheinungen, welche für Wasser in relativ geringerer Zahl schon längere Zeit bekannt sind, auf fast alle unlöslichen Körper ausdehnen¹⁾.

Es war nun zu erwarten, dass alle colloïdalen Körper sich ganz wie die Gelatine verhalten würden; lehrt doch schon die tägliche Praxis im analytischen Laboratorium, dass die gewöhnlichen Trennungen, z. B. der Metalle, in Gegenwart von Körpern wie Gummi, Dextrin, Eiweiss, Gerbstoffen, Schleim, Harn etc., nicht oder nur theilweise anwendbar sind, und zwar weil unter diesen Umständen die Sulfide, Carbonate, Hydroxyde etc. sich nicht oder nur schwer abscheiden, also colloïdal gelöst bleiben.

Dass Paal nun auch bei anderen Eiweissderivaten als bei der von ihm in erster Linie studirten Protalbin- und Lysalbin-Säure dieselben Erscheinungen wiederfinden wird, ist wohl unzweifelhaft. Nur werden, je nach der Art des Colloïds und je nach der Grösse der Colloïdmolekel, die Erscheinungen sich mehr oder weniger ändern; denn die innere Reibung, welche das Zusammentreten der neu gebildeten Molekeln zu sichtbaren Partikeln hemmt, kann jedes Mal verschieden sein.

Interesse bietet bei Paal's Versuchen die Lysalbinsäure auch besonders deshalb, weil diese Substanz, im Gegensatz zu Gelatine etc., ziemlich leicht diffusibel ist und ihr Molekulargewicht mithin relativ klein sein dürfte.

Vaudin (loc. cit.) theilt nun mit, dass Zuckerlösungen gewisse unlösliche Körper, wie Calciumphosphat, »in Lösung« erhalten können²⁾; er weist darauf hin, dass diese Eigenschaft für die Verwerthung von unlöslichen Salzen durch lebende Organismen von Bedeutung sein dürfte. Man wird aber (was Bredig m. W. zuerst [loc. cit. S. 953] angedeutet hat) nicht den Zuckern, sondern eher den colloïdalen Substanzen, welche in thierischen und pflanzlichen Säften vorhanden sind, die genannte Rolle zuzuweisen haben.

Vaudin's Publication war für mich die Veranlassung, einige der Versuche, welche ich früher mit Gelatinelösung ausgeführt hatte,

¹⁾ Ausführlich ist die diese Frage betreffende Litteratur zusammengestellt in Lottermoser's Monographie: Ueber anorganische Colloide (Stuttgart. 1901), auch theilweise in Bredig's Vortrag vom 3. Juli 1898, Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 951.

²⁾ Bei Lippmann, Chemie der Zuckerarten (1895, S. 779), schon erwähnt.

auch mit Rohrzuckerlösungen zu wiederholen; hat man doch hier einen leicht diffusiblen Körper mit relativ niedrigem Molekulargewicht zur Verfügung.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass qualitativ der Rohrzucker einen gleichartigen Einfluss ausübt wie die Gelatine; dieser Einfluss tritt jedoch nur in sehr concentrirter Lösung und dann auch weniger ausgesprochen als bei der Gelatine zu Tage. Es wurde mit Silberchromat, Halogensilber und freiem Schwefel (aus Thiosulfat) operirt.

Silberchromat. Zuckerlösung, I von 65 pCt., II von 50 pCt., III von 25 pCt., KCrO_4 - und AgNO_3 -Lösung $\frac{1}{10}$ -n. Je 1 ccm der Chromat- und Silber-Lösung, mit 10 ccm Wasser verdünnt, geben gemischt eine undurchsichtige, bei durchfallendem Licht violet-roth erscheinende Trübung.

Je 1 ccm der Chromat- und Silber-Lösung wurden mit je 10 ccm der Zuckerlösungen I, II und III verdünnt und dann gut und schnell gemischt.

Bei I findet die Umsetzung etwas langsamer statt als in reinem Wasser; es entsteht keine sichtbare Trübung, sondern eine durchsichtige rothe Flüssigkeit; bei durchfallendem Licht zeigt sich keine violette Farbe. Eine sichtbare Trübung entsteht beim Stehen sehr langsam.

Bei II und III, welche unter einander keine grosse Differenz zeigen, trat eine sichtbare Trübung zwar auf, aber viel weniger stark als beim Versuch mit wässriger Lösung. Die Undurchsichtigkeit nimmt deutlich zu beim Stehen und zwar merkbar schneller als bei I.

Chlorsilber. Die Lösungen waren von gleicher Concentration wie beim Silberchromat. Die Differenz zwischen wässriger Lösung und Zuckerlösung I ist sehr deutlich. Letztere bleibt längere Zeit durchsichtig und wenig opalescent; nach und nach, viel schneller beim Erwärmen, wird die Undurchsichtigkeit grösser — eine Erscheinung, welche ganz analog ist dem »Reifen« der photographischen Gelatinemasse, wiewohl sie hier weniger ausgesprochen zu Tage tritt. Auch bei Anwendung der Zuckerlösungen II und III ist eine Differenz gegenüber der rein wässrigen Lösung wahrnehmbar; auch die Erscheinung des »Reifens« ist noch erkennbar, aber nur in geringem Grade; bald tritt die Bildung von flockigem Chlorsilber ein.

Es ist übrigens bekannt, dass auch in rein wässriger Lösung und bei Abwesenheit eines Ueberschusses von einem der Salze, besonders beim Bromsilber, die sichtbare und vollständige Abscheidung des Präcipitats einige Zeit ausbleiben kann.

Schwefel. Bekanntlich dauert die sichtbare Abscheidung von freiem Schwefel bei der Selbstersetzung der Thioschwefelsäure (aus Thiosulfat und Säure) merkbare Zeit. Holleman ¹⁾ hat jedoch durch Messung des Leitungsvermögens den Beweis erbracht, dass, vom ersten Augenblick der Mischung von Thiosulfat und Säure an, diese Zersetzung schon anfängt und zwar, wie vorauszusehen war, mit abnehmender Schnelligkeit. Es bleibt also der freie Schwefel eine gewisse Zeit unsichtbar in colloïdaler Lösung; durch ein starkes

¹⁾ Recueil 14, 71 [1895]; Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 753; von Oettingen hat diese Versuche später bestätigt, Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 1; vgl. auch Holleman, Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 500.

Lichtbündel kann man jedoch, ehe das Auge bei gewöhnlicher Beleuchtung etwas sieht, die Anwesenheit von freiem Schwefel demonstrieren. Ich habe gezeigt, dass, falls in Gelatinelösung operirt wird, man den Zeitpunkt, an welchem eine deutliche Opalescenz auftritt, noch bedeutend verschieben kann.

Eine concentrirte Zuckerlösung von 65 pCt. übt einen gleichartigen, aber weniger starken Einfluss aus. Verdünnt man je 2 ccm von 0.4-n.-Lösungen von Thiosulfat und Salzsäure einestheils mit 10 ccm Wasser, anderentheils mit 10 ccm der Zuckerlösung und mischt diese paarweise, so bemerkt man deutlich, dass die Opalescenz im ersteren Fall eher sichtbar wird und schneller zunimmt als im letzteren Fall; nach einiger Zeit zeigt bei durchfallendem Licht die erstere Lösung einen blau-violetten Schimmer, die letztere einen braun-rothen. Diese Differenz in der Farbe weist auf eine Differenz in der Grösse der Schwefelpartikeln hin.

Es ist wahrscheinlich, dass es sich bei Vaudin's Beobachtungen um gleichartige Erscheinungen handelt.

Amsterdam, August 1902. Organ.-chem. Laborat. der Univ.

518. W. Alberda van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn: Isomerie bei den β -Naphthylhydrazonen der Zucker.

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Unlängst haben in diesen Berichten¹⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser ihre Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften der β -Naphthylhydrazone einiger Zucker mitgetheilt und diese verglichen mit den von uns früher²⁾ gegebenen, die gleichen Körper betreffenden Resultaten. Nun zeigen aber ihre und unsere Wahrnehmungen dermaassen grosse Differenzen, dass es wohl ausgeschlossen ist, dass sie sich auf dieselben Körper beziehen. Zwar haben Hilger und Rothenfusser festgestellt, was wir übersehen haben, dass die genannten Hydrazone, besonders in feuchtem Zustande, lichtempfindlich sind, wodurch die Farbe unserer Producte³⁾ und vielleicht einige Schmelzpunkte beeinflusst sein können, aber die Differenzen sind doch zu erheblich, um durch diesen Umstand allein erklärt werden zu können.

Bei der Wiederholung einiger unserer Versuche, sowie derjenigen von Hilger und Rothenfusser haben wir nun feststellen können, dass man es hier mit isomeren Körpern zu thun hat, deren Entstehung durch die Differenz in den beiden Darstellungsmethoden verursacht

¹⁾ Diese Berichte 35, 1841 [1902]. ²⁾ Recueil 15, 97, 225 [1896].

³⁾ Unsere Bezeichnung der Farbe mit »braun« ist eigentlich zu stark, wie die Betrachtung eines jetzt noch vorhandenen Präparats lehrt; die Verbindungen sind nur hellbraun gefärbt.