

123. A. J. Rossolimo: Ueber die oxydirende Wirkung des unreinen Aethers.

(Bingegangen am 6. Februar 1905.)

Es ist eine altbekannte Thatsache, dass der als Lösungsmittel dienende Aether zuweilen nicht ganz rein ist: er enthält in solchen Fällen ausser Wasser, Alkohol, freier Säure noch Wasserstoffsperoxyd, Ozon, Aldehyd und Aethylperoxyd, $(C_2H_5)_2O_2 \cdot O_3$ ¹⁾. Gewöhnlich ist die Wirkung dieser in sehr geringen Quantitäten vorhandenen Verunreinigungen auf den gelösten Stoff so minimal, dass sie vollständig unbeobachtet bleibt. Im Nachfolgenden wird nun von einem Fall berichtet, bei dem der unreine Aether eine ausserordentlich energische Wirkung ausübte und die Folge davon war, dass ein neuer Körper entstand.

Es handelt sich nämlich um eine Aetherextraction aus wässriger Lösung von Caffeinjodalkylat. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bildete sich sofort eine gelbliche Trübung, welche sich bald durch die ganze wässrige Schicht verbreitete, und beim Schütteln fiel eine reichliche Krystallisation von in Wasser und Aether unlöslichen Perjodiden aus. Diese Erscheinung bedarf kaum einer besonderen Erklärung: es liegt ja auf der Hand, dass die Jodausscheidung aus dem Alkylat einen Oxydationsprocess darstellt. Mit demselben unreinen Aether konnte man die Bildung von Perjodiden nach Belieben wiederholen. Gereinigter Aether und andere organische Lösungsmittel dagegen erwiesen sich als in diesem Sinne nicht reactionsfähig. Es lag der Gedanke nahe, dass die oxydirende Wirkung des unreinen Aethers den Beimengungen desselben, wie Wasserstoffsperoxyd oder Aethylperoxyd (das bekanntlich durch Wasser in Alkohol und Wasserstoffsperoxyd zerfällt), zu verdanken ist. Einige zu diesem Zweck angestellte Versuche zeigten, dass wasserstoffsperoxydhaltiger Aether im Stande ist, obwohl etwas schwächer, diese Erscheinung hervorzurufen; es scheint aber vielmehr, als ob den Aethylperoxyden eine stärkere Oxydationswirkung zukäme²⁾. Es ist ausserdem zu bemerken, dass bei einem quantitativen Versuche eine verhältnissmässig geringe Quantität von Aether im Stande war, das Alkylat vollständig unter Bildung von Perjodiden zu zerstören. Der durch solche Eigenschaften ausgezeichnete Aether war einem Ballon ganz reinen Aethers entnommen und in einer Spritzflasche während ca. drei

¹⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. 36, 72.

²⁾ Vergl. Brühl, diese Berichte 28, 2858 [1895] und E. v. Neander, Chem.-Ztg. 26, 336.

Monaten der Wirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt; ausserdem konnte er auch allmählich verdunsten, und das sind bekanntlich die Bedingungen zur Bildung oben erwähnter Beimengungen. Eine ganz analoge Beobachtung ist vor kurzem von H. Decker¹⁾ gemacht worden.

Moskau, Med.-chem. Univers.-Laboratorium. im Januar 1905.

124. F. Giesel: Ueber Emanium.

(Eingegangen am 10. Februar 1905.)

I. Phosphorescenzspectrum.

Meine Nachforschungen nach dem Ursprung der 3 Linien²⁾ des selbstleuchtenden, Emanium haltenden Lanthanchlorides haben ergeben, dass dieselben nicht, wie anfänglich vermuthet werden durfte, dem Emanium, sondern dem Didym zukommen.

Ein käufliches Lanthanchlorid, entwässert und der Strahlung von 0.4 g Radiumbromid ausgesetzt, leuchtete und liess im Spectroskop 2 Linien erkennen, deren Lage auf Identität mit den am Emaniumpräparat gefundenen Linien hindeutete.

Keines Lanthanchlorid, welches mir Hr. Przibylla freundlichst zur Verfügung stellte, gab ein continuirliches Spectrum ohne jede Andeutung von Linien.

Da die Messung der Linien wegen ihrer Lichtschwäche und wegen der Gefahr, welche längeres Beobachten in der Nähe des Radiumpräparates in sich birgt, Schwierigkeiten bereitete, so wurde versucht, eine kräftigere und ungefährliche Phosphorescenz der Lanthanchloride durch directen Zusatz von ca. 2 pCt. Radiumchlorid zur Lösung zu erreichen. Zugleich wurden neben genannten beiden Lanthansalzen innige Mischungen (etwa 1—2 pCt. der farbigen Erde dürften die günstigsten Mischungen sein; es sind aber bei Didym z. B. noch Hundertelprocent erkennbar) durch Abdampfen der Lösungen von dem linienfreien Lanthanchlorid mit minimalen Mengen Neodym, Praseodym und Samarium angewendet. Jede dieser entwässerten Mischungen phosphorescirte sehr schön in bestimmter Farbe, und zwar das Lanthanchlorid:

1. rein: schön blau,
2. käuflich: bläulich mit orange Tönung,
3. mit Neodym: gelblich,
4. mit Praseodym: bläulich mit orange Stich,
5. mit Samarium: satt orange.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1212 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 37, 1696, 3964 [1904].