

erhaltene Isomere, durch Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung.

Wir haben nach den Angaben von Körner¹⁾ Dinitro-jodbenzol dargestellt, das Robproduct durch Umkrystallisiren von der Hauptmenge des 1.2.4-Isomeren befreit und dann mit Anilin umgesetzt. Man erhielt ein Gemisch der beiden Dinitro-diphenylamine, welches sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen liess, da das 1.2.6-Derivat darin weit löslicher ist als das andere.

In reinem Zustande bildet der Körper schön rothe, säulenförmige Krystalle vom Schmp. 106°, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, recht gut in siedendem und in Eisessig löslich sind. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist fast ungefärbt. Er wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{12}H_9N_3O_4$. Ber. C 55.60, H 3.48.

Gef. » 55.40, » 3.61.

Entsprechend der geringen Ausbeute an Dinitrojodbenzol (NO_2 : J: NO_2 = 1:2:6) ist auch die Ausbeute an Diphenylamin-Derivat gering. Den Besitz von einigen Gramm davon haben wir dem Umstand verdankt, dass die alkoholischen Mutterlaugen mehrerer Darstellungen von 1.2.4-Dinitro-diphenylamin aus rohem Dinitro-chlorbenzol vereinigt und aufgehoben worden waren. In denselben hatte sich das aus 1.2.6-Dinitrochlorbenzol entstandene Product angereichert und die Aufarbeitung dieser Rückstände durch Hrn. Hans Becker ergab das erwähnte Präparat vom Schmp 106°.

Genf, 12. October 1905. Universitätslaboratorium.

649. Erich Müller und Romuald Nowakowski:
Herstellung colloïdaler Lösungen von Selen und Schwefel
durch elektrische Verstäubung.

(Eingegangen am 9. November 1905.)

Colloïdale Lösungen des Selens sind zuerst 1885 von Hans Schulze²⁾ durch Reduction von neutralen, sehr verdünnten Lösungen von Selenioxyd mit der berechneten Menge von Schwefeldioxyd erhalten worden und zwar in Gestalt einer rothen, im auffallenden Lichte fluorescirenden Flüssigkeit.

¹⁾ Jahresber. 1875, 322.

²⁾ H. Schulze, Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 390 [1885].

Gutbier¹⁾ theilte dann später mit, dass er sowohl das flüssige, als auch das feste Hydrosol des Selen aus einer lauwarmen, verdünnten Lösung von Selendioxyd in Wasser erhielt, wenn er eine stark verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat (1:2000) tropfenweise dazugab. Es entstand hierbei eine gelbe Lösung, deren Färbung beim Erhitzen oder längerem Stehen in Dunkelroth überging.

Im gereinigten Zustand stellte das Hydrosol eine im durchfallenden Lichte blau fluorescirende Flüssigkeit dar, die sehr beständig war.

Wir haben nun gefunden, dass sich Lösungen von colloïdalem Selen sehr einfach auch aus dem Element durch kathodische Verstäubung desselben herstellen lassen.

Dass Selen als Kathode angegriffen wird, faud schon Magnus²⁾ 1829. Er drückt sich folgendermaassen aus: »Da Selen die Elektrizität nicht leitet, so findet nur Wasserzersetzung statt, wenn man es mit dem Platindraht, an dem es befestigt ist, zugleich unter Wasser taucht, wobei dann ein rother Niederschlag entsteht etc. . . .«

Man darf also nicht, wie es bei Tellur³⁾ zweckmässig geschieht, das Selen⁴⁾ etwa in Stäbchen schmelzen und diese als Kathode verwenden wollen, sondern man schmilzt am besten auf einem Platinblech eine kleine Menge Selen, sodass nur ein Theil des Bleches damit überzogen ist, das nach dem Erkalten darauf haften bleibt. Taucht man dieses als Kathode in reines Wasser und stellt ihm in einiger Entfernung einen Platindraht als Anode gegenüber, so beginnen sich von der Berührungsstelle Selen-Platin schon bei geringer Spannung gefärbte Schlieren zu entfernen. Diese erscheinen nur ganz im Anfang bräunlich gelb, bald aber weisslich-roth. Ein Theil des Selen wird an der Anode in Gestalt rother Flocken wieder ausgefällt.

Bei genügend langer Dauer erhält man so schliesslich Lösungen, welche nach dem Filtriren im durchfallenden Licht in dickeren Schichten feurig gelbroth, in dünneren schmutzig gelb, im auffallenden Licht weisslich-gelbroth erscheinen. Sie sind ausserordentlich beständig, lassen aber mit der Zeit rothes Selen fallen. Durch Elektrolyte, besonders schnell durch saure, werden sie vollständig gefällt. Obgleich die durch Elektrolyte bewirkte Fällung nicht leicht sichtbar ist, zeigt sich ihr Eintritt darin, dass die Lösungen dann farblos filtriren.

1) Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 106 [1902].

2) Magnus, Pogg. Ann. 17, 525 [1829].

3) Zeitschr. für Elektrochem. 11, 521.

4) Das zu unseren Ver-uchen verwendete Selen verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Gutbier in Erlangen, wofür ihm auch an dieser Stelle unser Dank ausgedrückt sei.

Bei der Verwendung einer Spannung von ca. 20 Volt beansprucht die Herstellung einer halbwegs concentrirten Lösung mehrere Stunden. Schneller kommt man zum Ziele bei höheren Spannungen. So lassen sich mit 220 Volt in einer Stunde bereits 200 ccm einer kräftig gefärbten Lösung erhalten.

Der der Zerstäubung zu Grunde liegende Vorgang ist ähnlich dem bei Tellur⁴⁾ beobachteten. Es tritt neben elementarem Selen auch Selenwasserstoff auf. Dieser bildet beim Arbeiten mit 20 Volt keine Belästigung, da er durch den an der Anode entladene Sauerstoff und durch die Luft oxydirt wird. Man braucht also in diesem Falle keine besonderen Vorsichtsmaassregeln zu treffen. Bei Arbeiten mit 220 Volt führten wir die Verstäubung zum Schutz gegen etwaige schädigende Wirkungen dieses Gases in einem verschlossenen Gefässe aus, durch das beständig während des Versuches und nach Beendigung desselben Wasserstoff geleitet wurde. Mit diesem verflüchtigt sich Selenwasserstoff und färbt Silbernitratlösung in einer dahinter geschalteten Waschflasche braun. Auch brachten wir hierbei die Anode in einem durch ein Stück thierischer Blase von der Kathode getrennten Raum unter. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen von colloidalem Selen lassen auch nach vielen Tagen nur wenig Selen fallen, sind aber selbst nach längerem Durchleiten von Luft nicht völlig geruchlos.

Benutzt man als Methode in reinem Wasser ein Platinblech, auf welches etwas Schwefel aufgeschmolzen wurde, so erhält man auf gleiche Weise bei 220 Volt in einer Stunde eine milchig weisse Lösung von colloidalem Schwefel, die kräftig nach Schwefelwasserstoff riecht.

650. Robert Cohn: Ueber die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums.

(Eingegangen am 31. October 1905.)

Veranlassung zu Versuchen betreffend die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums gab mir eine Untersuchung über die Verseifung von Bienenwachs, deren Ergebniss an anderer Stelle bereits veröffentlicht ist¹⁾. Bei dieser Untersuchung spielte die Frage eine Rolle, ob es möglich sei, den zur Verseifung angewandten Ueberschuss von Lauge mit Säure scharf zurückzutitriren, oder ob das durch die Verseifung gebildete palmitinsäure Alkali (Seife) in Folge hydrolytischer Spaltung die Erkennung eines scharfen Endpunktes bei der Titration

¹⁾ R. Cohn, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1904, 404; 1905, 58.