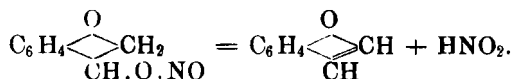


Das Nitrit des Amins, das wir zuerst in Händen zu haben glaubten, das aber wohl wasserlöslich gewesen wäre, verlangt 15.4 pCt. Stickstoff, und hätte beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung zersetzt werden müssen. Statt dessen beobachtet man beim Erhitzen stets das Auftreten von salpetrigen Dämpfen neben Cumaron. Der Zerfall findet also folgendermassen statt:



Dieselbe Zersetzung erleidet der Ester beim Erwärmen mit 10-procentiger Salzsäure, ja schon beim Kochen mit Wasser. Das Cumaron wurde nach der üblichen Methode, die Stickoxyde durch die Ferrosulfatreaction nachgewiesen.

Alkalien wirken bei längerer Einwirkung in der Kälte oder beim Erwärmen unter tiefer greifender Zersetzung und Ringspaltung ein. In zwei Fällen ist es uns indessen gelungen, eine Verbindung zu isoliren, die wir für das Cumaranol halten. Lösten wir nämlich den Ester in kalter, verdünnter Natronlauge, säuerten sofort mit Salzsäure an und schüttelten mit Aether aus, so erhielten wir nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum einen weissen, krystallinischen Körper, der in einem Falle bei 77°, im anderen etwas niedriger schmolz, keinen Stickstoff mehr enthielt und beim Erhitzen mit Wasser Cumaron lieferte. Leider konnte die Verbindung nicht analysirt werden, da der Rest der Substanz nach kurzer Zeit im Vacuumexsiccator zu einer schmierigen Masse zerflossen war. Dieser ungemein leichte Zerfall und die Bildung von Cumaron sprechen wohl für die Richtigkeit der Annahme. Da die Verbindung nur durch einen grossen Aufwand von Zeit und Mühe zu erhalten ist, konnte sie vorläufig noch nicht weiter untersucht werden.

Rostock, im December 1905.

75. A. Werner und K. Dinklage: Ueber Nitrilo-bromosmonate.

(Eingegangen am 27. Januar 1906.)

Wir haben früher mitgetheilt, dass die Einwirkung von Salzsäure auf osmiumsaures Kalium zu nitrilopentachlorosmiumsauren Salzen führt. Diese Verbindungen, in denen das Osmium sechswerthig ist, wird man nach der von A. Werner vorgeschlagenen Nomenclatur¹⁾

¹⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen 73.

Nitrilopentachloroosmonate nennen. Im Folgenden beschreiben wir nun Nitrilobromoosmonate. Sie werden erhalten, wenn man die durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf osmiamsaures Kalium entstehende Lösung mit Metallbromiden fällt. Die dargestellten Salze entsprechen zwei Verbindungstypen. Der häufiger auftretende stimmt mit demjenigen der Chlorverbindungen überein; die betreffenden Verbindungen entsprechen folgender Formel: $(\text{Os}_{\text{Br}_5}^{\text{N}})_2$. Nach diesem Typus sind das Rubidiumsals, das Ammoniumsals und ein saures Cäsiumsals zusammengesetzt. Das Rubidiumsals und das saure Cäsiumsals sind wasserfrei, das Ammoniumsals enthält ein Molekül Wasser. Das Kaliumsals entspricht nicht der gleichen Formel, sondern hat folgende Zusammensetzung: $(\text{Os}_{\text{Br}_4}^{\text{N}})_2\text{K}$ und ist deshalb als Kalium-tetrabromonitriloosmonat zu bezeichnen.

Kalium-Nitrilo-tetrabromo-osmonat, $[\text{Os}_{\text{Br}_4}^{\text{N}}]_2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Beim Uebergiessen von Kaliumosmiamat mit Bromwasserstoffsäure entwickelt sich lebhaft Brom. Das Osmiamat löst sich auf, und die anfänglich dunkelrothe, dann durch Brom braun gefärbte Lösung scheidet nach kurzer Zeit einen rothen, krystallinischen Körper aus.

Als Darstellungsmethode für diese rothe Verbindung eignet sich folgendes Verfahren: 1 g feingepulvertes osmiamsaures Kalium wird in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 5 ccm wässriger Bromwasserstoffsäure (Spec. Gew. 1.49) überschichtet, wobei es sich unter Erwärmen und Bromentwicklung auflöst. Kühlt man dann mit Wasser, so bilden sich nach einigen Minuten kleine, rubinrothe Krystalle. Die vollständige Ausscheidung derselben dauert längere Zeit, und man lässt deshalb das Gemisch einen Tag lang stehen. Der von der Flüssigkeit abfiltrirte Krystallbrei wird mehrere Mal mit der Mutterlauge ausgewaschen und dann auf Thon getrocknet. Von dieser Verbindung werden 45 pCt. des angewandten Osmiamats gewonnen. Es ist rathsam, nur Portionen von je einem Gramm Osmiamat zu verarbeiten, weil bei grösseren Mengen die Ausbeuten schlechter werden. Ein Umfällen des Salzes mit Bromwasserstoffsäure aus concentrirter wässriger Lösung erweist sich als nicht ausführbar. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Bromwasserstoff werden weniger gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten, rubinrothen Krystalle führte zu folgenden Werthen:

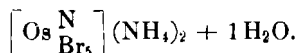
0.1708 g Sbst.: 0.1026 g Os. — 0.3285 g Sbst.: 0.1046 g Os. — 0.1635 g Sbst.: 0.0519 g Os. — 0.2331 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 714 mm) nach Dumas.

0.3368 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 728 mm). — 0.2080 g Sbst.: 0.2569 g AgBr.
 — 0.2092 g Sbst.: 0.2637 g AgBr. — 0.1798 g Sbst.: 0.2241 g AgBr (nach
 Carius). — 0.1708 g Sbst.: 0.0331 g KBr. — 0.3285 g Sbst.: 0.0683 g KBr.

Ber. Os 31.83, N 2.31, Br 53.31,
 Gef. » 30.80, 31.84, 31.74, » 2.70, 2.45, » 52.55, 53.63, 53.04,
 Ber. K 6.52,
 Gef. » 6.32, 6.81.

Das Kalium-Nitilotetrabromoosmonat stellt schöne, dunkelrothe, rubinroth durchscheinende. monokline Prismen dar. Seine Eigenschaften entsprechen denen des Kalium-nitrilopentachloroosmonats. Es löst sich ausserordentlich leicht mit kirschrother Farbe in Wasser. In verdünnter, wässriger Lösung tritt Zersetzung ein, die durch Erwärmen beschleunigt wird. In bromwasserstoffhaltiger Lösung erweist es sich dagegen stabil. Beim Kochen mit alkalischer Lauge tritt keine Ammoniakentwicklung ein. In organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Ammonium-Nitrolo-pentabromo-osmonat,



Für die Darstellungsweise dieses Ammoniumsalzes verwendet man das bei der Bereitung des Kaliumsalzes zurückbleibende dunkelbraune Filtrat. Dieses wird unter fleissigem Umrühren mit kleinen engen pulverisirtem Ammoniumbromid (auf das Filtrat von 1 g Osmiamat im Ganzen höchstens 0.2 g Bromammonium) versetzt. Es bildet sich bald ein dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag, der nach eintägigem Stehen abgesaugt, mit der Mutterlauge gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Aus einem Gramm Kaliumosmiamat erhält man etwa 0.5 g Ammoniumsalz. Bei der Bereitung desselben ist ein Ueberschuss an Ammoniumbromid darum sorgfältig zu vermeiden, weil eine Reinigung des entstehenden Ammoniumsalzes durch Umfällen aus concentrirter, wässriger Lösung mit Bromwasserstoffsäure nicht möglich ist. Auch ein Umfällen mit Bromammonium erweist sich als unvorthelhaft, weil dieses der Lösung im Ueberschuss zugesetzt werden muss, wodurch ein unreines Product entsteht.

Die über Chlorcalcium getrocknete Ammoniumverbindung wurde analysirt, wobei folgende Werthe erhalten wurden:

0.1663 g Sbst.: 0.0483 g Os. — 0.2372 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 729 mm)
 nach Dumas. — 0.2578 g Sbst.: 0.3699 g AgBr nach Carius.

Ber. Os 28.98, N 6.37, Br 60.70.
 Gef. » 29.04, » 6.18, » 61.06.

Unter dem Mikroskop erkennt man, dass das Ammoniumsalz aus monoklinen Prismen besteht. Dieselben sind viel kleiner als die der

Kaliumverbindung und haben eine dunkelbraune Farbe mit rothvio-
lertem Stich. In den übrigen Eigenschaften unterscheidet sich das Salz
nicht vom Kaliumsalz.

Rubidium-Nitrilo-pentabromo-osmonat, $\left[\text{Os} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{Br}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Rb}_2$.

Die Darstellung des Rubidiumsalzes entspricht vollständig der-
jenigen des Ammoniumsalzes. Beim Absättigen des Filtrates von der
Darstellung des Kaliumsalzes mit Rubidiumbromid scheidet sich ein
dunkelbrauner Niederschlag aus. Derselbe wird nach eintägigem
Stehen von der Mutterlauge getrennt, zwei bis drei Mal mit derselben
ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa
50—60 pCt. vom Gewicht des verarbeiteten Kalium-Osmiamates.

Die Analyse dieser Rubidiumverbindung lieferte folgende Resultate:

0.2747 g Sbst.: 0.0665 g Os. — 0.1481 g Sbst.: 0.0367 g Os. — 0.3052 g
Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 729 mm). — 0.4049 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 722 mm).
— 0.2006 g Sbst.: 0.2470 g AgBr. — 0.1481 g Sbst.: 0.0651 g RbBr.

Ber. Os 24.61, N 1.81, Br 51.55, Rb 22.03.

Gef. » 24.21, 24.78, » 2.16, 2.01, » 52.39, » 22.69.

Das nitrilopentabromoosmiumsaure Rubidium besteht aus einem
dunkelbraunen, krystallinischen Pulver mit rothviolettem Stich. In
Wasser löst es sich, jedoch weniger leicht als die anderen Salze der-
selben Reihe, mit rother Farbe auf. In verdünnten Lösungen tritt
nach kurzer Zeit Zersetzung ein.

Saures Cäsium-Nitrilo-pentabromo-osmonat, $\left[\text{Os} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{Br}_5 \end{smallmatrix} \right]_2 \text{Cs}_3 \text{H}$.

Wenn man das von der Kaliumsalzdarstellung herrührende dunkel-
braune Filtrat mit wenig feinzerriebenem Cäsiumbromid versetzt, so
scheidet sich sogleich ein grünlichgraues Pulver aus, das nach längerem
Verweilen in der Lauge eine braune Farbe annimmt. Nach eintä-
gigem Stehen wird es abgesaugt, mehrmals mit der Mutterlauge ge-
waschen und dann auf Thon getrocknet. Aus 1 g Kalium-Osmiamat
erhält man etwa 0.6 g Cäsiumsalz.

Bei der Analyse wurden folgende Daten erhalten:

0.2613 g Sbst.: 0.0629 g Os. — 0.2875 g Sbst.: 0.0676 g Os. — 0.2116 g
Sbst.: 0.0512 g Os. — 0.3781 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 726 mm). — 0.3263 g
Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 715 mm). — 0.2230 g Sbst.: 0.2623 g AgBr. — 0.2360 g
Sbst.: 0.2778 g AgBr. — 0.2258 g Sbst.: 0.2648 g AgBr. — 0.2702 g Sbst.:
0.1178 g CsBr. — 0.2875 g Sbst.: 0.1275 g CsBr.

$\text{Os}_2 \text{N}_2 \text{Br}_{10} \text{H} \text{Cs}_3$.

Ber. Os 23.73, N 1.74, Br 49.69, Cs 24.78.

Gef. » 24.07, 23.51, 24.19, » 2.07, 1.95, » 50.04, 50.08, 49.91, » 27.22, 27.69.

Die Cäsiumbestimmungen gaben, wie ersichtlich, zu hohe Werthe. Welcher Ursache dies zuzuschreiben ist, konnten wir nicht feststellen.

Das Cäsiumsalz zeigt eine braune Farbe mit einem Stich in's Graue. Eine krystallinische Structur kann selbst unter dem Mikroskop nicht erkannt werden. Von allen Salzen der Reihe ist es das in Wasser am wenigsten lösliche; die Lösung hat hellrothe Farbe.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1906.

76. B. Glassmann: Ueber zwei neue Methoden zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Es giebt, wie bekannt, keine einzige Bestimmungsmethode der Glucose, die, auf einem streng stöchiometrischen Verhältnisse basirend, als quantitativ im chemisch-analytischen Sinne zu bezeichnen wäre.

So führt z. B. die Trommer-Fehling'sche Methode zu brauchbaren Resultaten nur bei genauer Innehaltung sehr umständlicher Concentrationsbedingungen, und die Berechnung geschieht unter Zugrundelegung empirisch ermittelter Reductionswerthe. Diese Methode hat also mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse nichts zu thun. Die Liebig-Knapp'sche Methode¹⁾ zur Bestimmung des Traubenzuckers durch Behandlung der zu untersuchenden Lösung mit einer alkalischen Quecksilbercyanidlösung, resp. durch die von *Sachse*²⁾ vorgeschlagene alkalische Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung, erschweren beide ihre Anwendung durch die umständliche Hervorrufung der Endreaction vermittels des Schwefelammonium oder der alkalischen Zinnoxidullösung und durch die Innehaltung ebenfalls bestimmter Concentrationsbedingungen. Aus diesem Grunde sind die erwähnten Methoden z. B. in der medicinischen Diagnostik sämmtlich verworfen worden, und die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers geschieht hier fast ausschliesslich auf polarimetrischem Wege. Auf die Mängel der letzteren Methode hat neuerdings besonders *Behrend*³⁾ hingewiesen, welcher, bei einer vergleichenden Bestimmung des Trauben-

¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 252; Zeitschr. für analyt. Chem. 9, 395; Jahresber. über die Leist. u. Forsch. d. ges. Med. von R. Virchow u. A. Hirsch, 1, 87 [1870].

²⁾ Pharm. Zeit. f. Russland 1876, 549; Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 121.

³⁾ Diese Berichte 36, 3390 [1903].