

Gegenüber Brom erwies sich das »Cyclocholesterin« als vollständig gesättigt. Die Salkowskische Farbenreaktion lieferte es nicht mehr. Aus Alkohol krystallisierte es in dünnen Prismen, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 118° sinterten, aber erst bei 126—127° vollständig geschmolzen waren. Genau das gleiche eigentümliche Verhalten zeigt sich nun, wie Diels und Abderhalden erwähnen, beim Erhitzen des α -Cholestanols, und dies brachte mich zuerst auf die Vermutung, daß beide Substanzen vielleicht identisch sein könnten. Auch alle anderen für das α -Cholestanol angegebenen Eigenschaften stimmen vollständig mit denjenigen des »Cyclocholesterins« überein. Eine kleine Menge α -Cholestanol, das ich mir nach der Vorschrift von Diels und Abderhalden bereitete, ergab mit Cyclocholesterin gemischt keine Änderung des Schmelzpunktes. Um die Identität der beiden Produkte sicherzustellen, habe ich aus dem »Cyclocholesterin« dieselben Derivate dargestellt, welche Diels und Abderhalden früher aus dem α -Cholestanol erhalten hatten, das Keton und das Benzoat. Auch hierbei habe ich zwei Verbindungen erhalten, die in Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform den Angaben von Diels und Abderhalden entsprachen. Damit ist die Identität des α -Cholestanols und des Cyclocholesterins erwiesen.

Aus der vorliegenden Mitteilung ergibt sich also, daß die Reduktion des Cholesterins, die wegen des Vorkommens hydrierter Cholesterine im Organismus Interesse besitzt, auf chemischem Wege bisher noch nicht geücker ist.

359. R. J. Meyer und A. Anschütz: Einige Beobachtungen an Thorium-Cer-Mischungen.

(Eing. am 23. Mai 1907; vorgetr. in der Sitzg. vom 13. Mai von Hrn. R. J. Meyer.)

Durch die Untersuchungen von Le Chatelier und Boudouard¹⁾, von Nernst und Bose²⁾, sowie von Rubens³⁾ ist die theoretische Betrachtung der Lichtemission des Auer-Strumpfes auf einen sicheren Boden gestellt worden. Ein eingehendes Studium der Energieverteilung im Spektrum des leuchtenden Glühkörpers hat gelehrt, daß die hohe Lichtemission desselben eine Folge seiner spezifischen selektiven Strahlung ist, in dem Sinne, daß die Energieabgabe im infraroten Ge-

¹⁾ Le Chatelier und Boudouard, Compt. rend. 126, 1861 [1898].

²⁾ Nernst und Bose, Physik. Ztschr. 1, 289 [1900].

³⁾ Rubens, Physik. Ztschr. 6, 790 [1905]; Ann. d. Physik [4] 20, 593 [1906].

biet eine geringe, im optischen Gebiet dagegen eine konzentrierte ist. Hierdurch kommt die hohe Temperatur, d. h. eine besonders ökonomische Ausnützung der durch die Flamme zugeführten Wärmeenergie zustande. Der Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der eigentümlichen physikalischen Beschaffenheit des Glühkörpers wird hergestellt durch die Anwendung des Kirchhoffschen Fundamentalgesetzes. Ganz allgemein ausgedrückt, leuchtet ein Glühkörper aus reinem Thoroxyd deswegen nicht, weil er fast für alle Wellenlängen vollkommen durchsichtig ist; der Zusatz einer gefärbten Substanz, wie es das Cerdioxid ist, dessen Absorptionsvermögen im sichtbaren Gebiete sich dem des »schwarzen Körpers« nähert, bringt dann nebst der feinen Massenverteilung den eigentümlichen Effekt hervor. Das Optimum der Strahlung bei etwa 1% CeO_2 bedeutet nach dieser Auffassung die obere Grenze, bei der die Erhöhung des Emissionsvermögens durch wachsenden Cerzusatz noch nicht durch den schädigenden Einfluß der ultraroten Emission merklich beeinträchtigt wird, während bei Überschreitung der Grenze dieser Einfluß übermächtig wird, wodurch die Temperatur und in viel höherem Maße noch die Helligkeit sinken muß.

Erscheint so die physikalische Seite des Problems in allen ihren Teilen zur Genüge geklärt, so wird man vom chemischen Standpunkt aus noch die Frage stellen dürfen, ob dem nicht additiven physikalischen Verhalten der Auer-Masse vielleicht auch eine nicht additive chemische Beschaffenheit entspricht. Betrachtet man derartige Oxydgemische als »feste Lösungen«, in denen die eine im Überschuß vorhandene Komponente (ThO_2) das Lösungsmittel, die andere (CeO_2) den gelösten Stoff repräsentiert, so fragt es sich, in welchen Grenzen die beiden Oxyde homogen mit einander mischbar sind, ob chemische Verbindungen auftreten können, kurz, ob irgendwelche konstitutiven Verhältnisse auffindbar sind, die zu den Strahlungsvorgängen in Beziehung gesetzt werden könnten. Solche Fragen würden sich unschwer entscheiden lassen, wenn man in der Lage wäre, die Schmelzpunkte von Thorium-Cer-Mischungen wechselnder Zusammensetzung zu bestimmen; dies ist jedoch infolge der außerordentlich hohen Lage derselben nicht möglich. Zunächst aber ist die Frage aufzuwerfen, ob in solchen Gemischen das Cer tatsächlich als Dioxid und nicht ganz oder teilweise als Sesquioxid vorhanden ist; denn es wäre denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß infolge der Bildung einer salzartigen Verbindung zwischen den beiden Oxyden das Cer beim Zersetzen der gemischten Nitrats durch Glühen in Form des niedrigeren, basischeren Oxyds zur Abscheidung gelangte. Diese immerhin diskutierbare Frage scheint niemals geprüft worden

zu sein. Wir versuchten, sie auf zwei verschiedenen Wegen zu unterscheiden. Zunächst wurden synthetische Mischungen beider Oxyde hergestellt, indem Lösungen von chemisch reinem Thor- und Cernitrat, deren Gehalt auf das sorgfältigste gewichtsanalytisch festgestellt worden war, in bestimmten Verhältnissen mit Hilfe geeichter Büretten in großen, gewogenen Porzellantiegeln gemischt und auf dem Wasserbade verdampft wurden. Die zurückbleibenden Nitate wurden erst auf dem Finkner-Turm, dann auf dem Einbrenner, schließlich auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Das Gesamtgewicht mußte dann, falls kein Sauerstoff abgegeben worden war, den auf $\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$ berechneten Wert ergeben. Das ist tatsächlich der Fall:

Ang. g ThO_2	Ang. g CeO_2	Ang. g ($\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$)	Gef. g Oxyde	Diff.
0.9868	0.3603	1.3471	1.3464	- 0.0007
1.0340	0.2508	1.2848	1.2852	+ 0.0004

Zur Beurteilung dieser Resultate sei hinzugefügt, daß 0.3 g CeO_2 — d. h. die annähernd mittlere Gewichtsmenge, die angewandt wurde — beim Übergang in Ce_2O_3 0.014 g Sauerstoff verlieren müßten. — Anhaltspunkte für die Anwesenheit des niederen Oxyds liegen also nicht vor, doch mußte diese Art der Prüfung zum mindesten dann unsicher erscheinen, wenn es sich um nur sehr kleine Mengen Cer im Gemisch handelte. Wir suchten deshalb den Gehalt der synthetischen Oxydgemische an aktivem Sauerstoff direkt jodometrisch zu bestimmen und dieses Verfahren auf möglichst zahlreiche Mischungsverhältnisse auszudehnen. Daß man eine Sauerstoffbestimmung im reinen Cerdioxyd durch Destillation mit Jodkalium und Salzsäure mit einem hohen Grad von Genauigkeit ausführen kann, ist durch frühere Untersuchungen zur Gänze bekannt¹⁾.

¹⁾ Um die Fehler zu vermeiden, die hierbei durch Zersetzung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure entstehen, haben wir nach Einwägung des Oxydgemisches in den Destillationskolben die Luft durch Einleiten von Kohlen-säure verdrängt und dann die Destillation nach Zugabe von 0.5 g Jodkalium, gelöst in wenig Wasser, und viel konzentrierter Salzsäure solange fortgesetzt, bis kein Jod mehr überging. Ein sorgfältiges Studium der Fehlergrenzen zeigte, daß unter solchen Umständen der maximale Fehler einen Mehrverbrauch von 0.25 ccm einer $\frac{1}{20}$ -Natriumthiosulfatlösung bewirkte. Dieses Volumen wurde stets als Korrektur vom verbrauchten Volumen abgezogen. Im übrigen wurden die Oxydgemische ebenso hergestellt wie oben angegeben; nach vollständiger Zersetzung der Nitate auf dem Finkner-Turm wurde bei allen Versuchen genau 2 Minuten auf dem Gebläse geglüht. Vor der Destillation wurden die Oxyde mit einem Glasstabe fein zerrieben.

Als Hauptresultat dieser Versuchsreihe ergab sich, daß unter allen Umständen nur ein gewisser Anteil des angewandten Cers mit der Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung reagiert, daß also ein Teil desselben in einen »passiven« Zustand übergeführt wird. Man fand nämlich in jedem Falle durch Titration des überdestillierten Jods mit Natriumthiosulfat viel weniger Cerdioxyd, als der angewandten Menge Cer entsprach. Ein bestimmter Anteil derselben blieb unangreifbar mit dem Thorium zusammen im Rückstand. Filtrierte man denselben ab, wusch ihn sorgfältig mit Wasser aus und unterwarf ihn dann, auf das feinste verrieben, von neuem der Destillation mit Jodwasserstoffsäure, so ging kein Jod mehr über. Es konnte sich also keineswegs um eine rein mechanische Umhüllung des unangreifbaren Anteils durch Chlorid oder Thoriumoxyd handeln. Auch die naheliegende Annahme, daß der im Rückstand verbleibende Rest des Cers tatsächlich nicht als Dioxyd vorhanden, sondern als Sesquioxyd salzartig an das Thorium gebunden sei, ließ sich leicht als irrig nachweisen, da der gesamte Betrag desselben beim Erhitzen des getrockneten Niederschlages mit konzentrierter Schwefelsäure in Cerisulfat überging. Es folgt hieraus, daß ein Teil des Cerdioxyds eine Veränderung erfährt, durch die es seine oxydierenden Eigenschaften verliert. Nachfolgende Tabelle bringt die quantitativen Verhältnisse zur Anschauung:

Nr.	Die angew. Mischung enthält % CeO_2	Angew. g ThO_2	Angew. g CeO_2	Davon »gelöst« im Rückstand g CeO_2	100 g ThO_2 »lösen« g CeO_2
1	41.8	0.4964	0.3587	0.0366	7.4
2	26.7	0.9843	0.3576	0.0908	8.2
3	19.1	1.0640	0.2507	0.0812	7.6
4	12.7	1.2340	0.1795	0.0763	6.2
5	10.7	1.2020	0.1439	0.0866	7.2
6	9.2	1.4030	0.1432	0.1016	7.2
7	8.2	1.4230	0.1278	0.0955	6.7
8	7.5	1.3330	0.1081	0.0856	6.4
9	6.8	1.3360	0.0973	0.0782	5.8
10	4.4	2.4590	0.1253	0.1115	4.3
11	3.4	3.5400	0.1264	0.1147	3.2
12	2.3	4.9750	0.1185	0.1086	2.2
13	1.0	9.9000	0.1000	0.0930	0.9

Wie aus der Kolumne 1 ersichtlich, wurden die Verhältnisse $\text{ThO}_2 : \text{CeO}_2$ von 58.2 : 41.8 % bis zu dem der Auer-Masse eigentümlichen Verhältnis 99 : 1 % herab variiert. In Kolumne 4 sind diejenigen absoluten Gewichtsmengen CeO_2 aufgeführt, die bei jedem Versuche nicht nachweisbar im Rückstande blieben. In Kolumne 5

sind diese Mengen in Prozenten der angewandten Mengen ThO_2 (Kolumne 2) ausgedrückt. Es zeigt sich, daß in den Versuchen 1—9 der prozentische Betrag des vom Thorium »gelösten« Cerdioxyds annähernd konstant und zwar gleich 6—7 ist. Die Abweichungen erklären sich ohne weiteres aus der Schwierigkeit, bei der gegenseitigen Beeinflussung fester Stoffe zu einem stationären Zustande zu gelangen, und auch aus der geringen Sorgfalt, die bei diesen ersten orientierenden Versuchen auf Gleichheit der Temperatur und der Glühdauer verwendet wurde¹⁾. — Von Versuch 10 an beginnt der prozentische Betrag des gelösten CeO_2 zu sinken und erreicht bei der Auer-Mischung (Versuch 13) sein Minimum mit 0.9 %. Dieses Sinken beginnt an dem Punkt, wo die »feste Lösung« $\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$ sich in ihrer prozentischen Zusammensetzung kaum mehr von der angewandten Mischung unterscheidet (vergl. Kolumne 1 und 5), d. h. wo praktisch das gesamte zugesetzte Cerdioxyd in den inaktiven Zustand übergegangen ist. Dürfen wir nun diesen inaktiven Teil des Cers als homogen im Thorium gelöst betrachten, den ungebundenen Rest dagegen als ungelösten Überschuß, so haben wir es in den Versuchen 1—9 mit gesättigten Lösungen zu tun, 100 g ThO_2 vermögen hiernach unter den gewählten Bedingungen der Temperatur und Glühdauer 6—7 g CeO_2 homogen zu lösen²⁾. Die Lösungen 10—13 sind dann als ungesättigte zu betrachten. Daß in solchen festen Lösungen das Cerdioxyd seine oxydierende Fähigkeit gegenüber Jodwasserstoffsäure verliert, erscheint nicht allzu befremdlich, da die verdünnende Wirkung des Lösungsmittels — in unserem Falle ThO_2 — in so starren Systemen, wie sie die festen Lösungen darstellen, in viel höherem Maße hemmend auf Reaktionsgeschwindigkeiten wirken muß, als in flüssigen Lösungen³⁾.

¹⁾ Wiederholte man denselben Versuch (mit demselben Mischungsverhältnis), so ergaben sich häufig gewisse Abweichungen, die jedoch nicht erheblich genug waren, um die Beziehung auf die es hier ankommt, zu verschleiern.

²⁾ Ob das Sättigungsgleichgewicht unter den von uns innegehaltenen Bedingungen tatsächlich erreicht ist, könnte in Anbetracht der Langsamkeit, mit der feste Stoffe in einander diffundieren, fraglich erscheinen. Jedoch scheinen die weiter unten mitgeteilten Versuche, die bei 2-stündigem Erhitzen auf 1000° das gleiche Resultat ergaben, dafür zu sprechen.

³⁾ Aus Versuch 13 obiger Tabelle ergibt sich, daß im Auer-Glühkörper das gesamte Cer im gebundenen Zustande vorhanden ist. Tatsächlich entspricht dem das Verhalten der Auer-Strümpfe des Handels. Wir haben sowohl ungebrauchte Strümpfe, wie auch Glühkörperasche der Destillation mit Jodkalium und Salzsäure unterworfen und konnten durch je 10 g dieser Materialien nur Spuren von Jod frei machen.

Im Anschluß an diese Beobachtungen wurden nunmehr einige Versuche über den Einfluß wechselnder Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht zwischen ThO_2 und CeO_2 ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst festgestellt, bei welcher niedrigsten Temperatur Thorium- und Cernitrat unter Abscheidung der Oxyde mit einiger Geschwindigkeit vollständig zersetzt werden. Es zeigte sich, daß dies bei 500° der Fall ist¹⁾. Gleichzeitig ergaben diese Versuche die nicht uninteressante Tatsache, daß ungemischtes Ceronitrat bei dieser relativ niedrigen Temperatur nicht reines Cerdioxyd, sondern ein mehr oder weniger höher oxydiertes Oxyd zurückläßt. In einem Falle gelang es uns, auf diese Weise ein orangegelbes Produkt zu gewinnen, das genau die Zusammensetzung eines Certrioxyds, CeO_3 , besaß. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die katalytische Wirkung, welche die Cerverbindungen auf manche Oxydationsprozesse ausüben, auf die intermediäre Bildung dieses höheren Oxyds zurückzuführen ist. Wir sehen vorläufig von der Mitteilung des analytischen Zahlenmaterials dieses Teils unserer Untersuchung ab, da derselbe noch nicht hinreichend durchgearbeitet ist. Jedenfalls konnte festgestellt werden, daß schon bei 600° das höhere Oxyd nicht mehr existenzfähig ist. Spielt seine Bildung also eine ausschlaggebende Rolle bei den katalytischen Wirkungen des Cers, so können letztere überhaupt nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zustande kommen, und ein Einfluß solcher Sauerstoffübertragung auf die Lichtemission des Auer-Strumpfes, wie er früher von Killing und Bunte und neuerdings noch von Lewes angenommen wurde, erscheint dann von vornherein als ausgeschlossen²⁾. — Bei den folgenden Versuchen, bei denen Temperaturen von 500° , 650° und 1000° angewandt wurden, betrug die Erhitzungsdauer je 2 Stunden, während deren die Temperatur genau konstant gehalten wurde. Das Thorium-Cer-Verhältnis war in allen 3 Fällen dasselbe.

Nr.	Die angew. Mischung enthält % CeO_2	Angew. g ThO_2	Angew. g CeO_2	Davon gelöst im Rückstand g CeO_2	100 g ThO_2 lösen g CeO_2	t	Erhitzungsdauer
1.	9.8	1.596	0.173	0.0534	3.3	500°	2 Stdn.
2.	9.8	1.596	0.173	0.1211	7.6	650°	2 »
3.	9.8	1.596	0.173	0.1149	7.2	1000°	2 »

Es zeigt sich also, daß bei 500° noch keine Sättigung erreicht wird, während schon bei 650° und 2-stündigem Erhitzen sich dasselbe

¹⁾ Es wurde in einem kleinen elektrischen Widerstandsofen erhitzt, wobei die Temperaturen durch ein Pyrometer nach Le Chatelier gemessen wurden.

²⁾ Vergl. auch Haber, Ztschr. f. anorgan. Chem. **38**, 60 [1904].

Gleichgewicht einstellt, welches bei den früheren Versuchen mit kurzer Erhitzungsdauer auf dem Gebläse konstatiert wurde. Ein höheres Erhitzen auf 1000° ändert hieran nichts.

Die mitgeteilten Versuche, die noch nach verschiedener Richtung der Ergänzung bedürfen, bestätigen die Auffassung, daß man es im Auer-Strumpfe mit einer sehr verdünnten, ungesättigten Lösung zu tun hat. Ferner hat sich gezeigt, daß man homogene Lösungen von CeO_2 in ThO_2 bis zu einem Maximalgehalt von etwa 7% des ersteren herstellen kann. Allerdings muß es vorläufig unentschieden bleiben, ob diese Maximallöslichkeit tatsächlich charakteristisch für das Sättigungsgleichgewicht ist, oder ob sie etwa die Existenz einer festen chemischen Verbindung anzeigt, die auf 93% ThO_2 , 7% CeO_2 enthalten würde, was ziemlich genau der Zusammensetzung $9\text{ThO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ entspricht. Sieht man zunächst von dieser immerhin unwahrscheinlichen Annahme ab, so erscheint die Homogenität der festen Lösung als eine wesentliche Bedingung für das Auftreten einer selektiven Temperaturstrahlung mit hoher Lichtemission, wie wir sie am Auer-Strumpfe beobachten. Natürlich erklärt diese Tatsache nicht den Umstand, daß das Optimum der Wirkung gerade bei einer Konzentration von 1% CeO_2 auftritt, da ja Mischungen mit einem Gehalte von 7% CeO_2 ebenfalls noch homogen sind. Man könnte aber annehmen, daß die Lichtemission nicht von der ganzen Masse des gelösten Cers ausgeht, sondern nur von dem dissoziierten Anteil, und daß dementsprechend das Optimum der Wirkung derjenigen Verdünnung entspräche, bei der die Lösung vollkommen dissoziiert ist. Eine solche Hypothese ist zuerst von Goldstein¹⁾ zur Interpretation der Lumineszenzerscheinungen, die gewisse Substanzen unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen zeigen, benutzt worden. Tatsächlich besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem leuchtenden Auer-Strumpfe einerseits und der Kathodoluminescenz (Elektroluminescenz) resp. der Phosphorescenz (Photoluminescenz) andererseits. Denn die Lumineszenzerscheinungen treten, wie mit Sicherheit nachgewiesen ist, ebenfalls nur dann auf, wenn in einer farblosen Grundsubstanz geringe Mengen gefärbter Stoffe gelöst sind, und zwar wird auch hier stets ein Optimum der Wirkung beobachtet, das von der Konzentration abhängig ist. Diesen Zusammenhang zwischen dem »Verdünnungsgrade« und der Intensität des Leuchtens bei Phosphoreszenzerscheinungen hat jüngst Waentig²⁾ eingehend experimentell behandelt; auch hier zeigt sich, daß die Wirksamkeit phosphoreszierender Kom-

¹⁾ Goldstein, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. 38, 818 [1900].

²⁾ Waentig, Ztschr. f. physikal. Chem. 51, 435 [1905].

binationen in hohem Maße von der Homogenität der Lösung abhängt. Obwohl man es also beim leuchtenden Auer-Strumpf mit einer reinen Temperaturstrahlung zu tun hat, so besteht doch eine weitgehende Analogie mit den Erscheinungen des Luminescenz. Im Anschluß hieran haben wir unsere Untersuchung auf die fragliche Erregbarkeit der Auer-Masse durch Kathodenstrahlen ausgedehnt. Swinton¹⁾ gibt nämlich im Gegensatz zu St. John¹⁾ an, der Glühkörper leuchte in der Entladungsröhre sehr stark. Wir konnten diese Erfahrung jedoch nicht bestätigen. Zum Zwecke der gleichzeitigen Beobachtung verschiedener Substanzen kombinierten wir mehrere kleine Entladungsröhren mit kreisförmigen Kathoden aus Aluminium mit einer langen Glasröhre, in das die stabförmige Anode eingeschmolzen war, in ähnlicher Weise wie es Urbain²⁾ angibt. Als Vergleichssubstanzen wurden verschiedene gut lumineszierende Kombinationen gewählt, z. B. didymhaltiges Lanthansulfat³⁾, ferner Calcium-Mangansulfat⁴⁾. Dieselben leuchteten unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen⁵⁾ mit glänzend grünem Licht, während reines Thoroxyd unter denselben Bedingungen nur eine ganz schwach bläuliche Luminescenz zeigte, die aber vollständig verschwand, wenn das Thorium cerhaltig war. Wir untersuchten Gemische von ThO_2 mit 0.8—5 % CeO_2 , ohne auch nur den geringsten Anschein von Luminescenz bemerken zu können. Ebenso wenig konnte eine solche an Glühkörperasche beobachtet werden. Wie vorauszusehen war, verhält sich also die Auer-Mischung vollständig passiv gegen Kathodenstrahlen, so daß Swinton mit sehr unreinen Substanzen gearbeitet haben dürfte.

Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß bereits aus der Praxis der Glühstrumpffabrikation Beobachtungen vorliegen, die in offenbar nahem Zusammenhange mit unseren Erfahrungen stehen. Bruno⁶⁾ gibt an, der Rückgang der Leuchtkraft nach längerem Brennen der Glühkörper werde durch ein eigentümliches Verhalten des Ceroxyds verursacht: »Durch die anhaltende Hitze tritt ein Teil der Ceroxyde in einen gänzlich veränderten Zustand. Ungenau läßt sich dies vielleicht damit bezeichnen, daß man sagt, ein Teil der

¹⁾ Swinton, Proc. Roy. Soc. **65**, 115 [1899]. — St. John, Wiedem. Ann. **56**, 433 [1895].

²⁾ Urbain, Journ. Chim. Phys. Genève **4**, 237 [1906].

³⁾ Muthmann und Baur, diese Berichte **33**, 1748 und 2028 [1900]; Baur und Marc, ibid. **34**, 2460 [1901].

⁴⁾ Wiedemann und Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 538.

⁵⁾ Es wurde ein Induktor mit 15 cm Funkenlänge benutzt. Das Vakuum betrug ca. 0.015 mm Quecksilber.

⁶⁾ Bruno, Ztschr. f. Beleuchtungsw. **5**, 244 [1899].

Oxyde wird gebunden.* Dieser »gebundene« Teil soll nach Bruno die Leuchtwirkung beeinträchtigen. Nicht uninteressant ist ferner die Angabe, daß man durch eine Art »Temperverfahren« durch lange Brenndauer unbrauchbar gewordene Glühkörper »regenerieren« kann, indem man sie einer sehr hohen Temperatur aussetzt und langsam abkühlt.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium. Berlin N., Mai 1907.

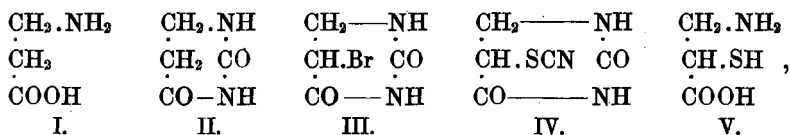
360. S. Gabriel: Über einige synthetisch verwertbare Derivate des Glycins und seiner Homologen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 30. Mai 1907.)

Als ich vor 2 Jahren¹⁾ das Isocystein (V) aus der β -Aminopropionsäure (I) über deren Ureid (= Dihydrouracil) (II) resp. dessen Brom- (III) und Rhodan-(IV)-derivat darstellte, erwähnte ich, daß sich



die bequemer als Dihydrouracil zugängliche β -Phthalimidopropionsäure (Phthalyl- β -alanin), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, für den gleichen Zweck nicht verwerten ließ, weil es nicht gelang, sie zu bromieren.

Neuerdings habe ich nun gefunden, daß diese und andere Phthalimido-fettsäuren sich äußerst bequem nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode, d. h. unter Anwendung von Brom und rotem Phosphor bromieren lassen.

So entsteht z. B. aus der bisher noch nicht beschriebenen γ -Phthalimidobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die bereits von Emil Fischer²⁾ auf anderem Wege erhaltene γ -Phthalimido- α -brombuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vom Schmp. 154—156°; eingehendere Angaben hierüber werde ich später gemeinsam mit Hrn. Dr. J. Colman machen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 630 [1905].

²⁾ Diese Berichte 34, 2902 [1901].