

scheidet sich unter Erwärmen ein krystallinisches Zinndoppelsalz ab. Es kann dieses Produkt aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert werden.

Die Darstellung des Benzoylproduktes erfolgt ganz analog dem einfachen, vorher beschriebenen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in schwach gelblichen Krystallen, die bei 115° schmelzen.

$C_{16}H_{10}ONSBr$ . Ber. C 55.83, H 3.43, Br 23.26, S 9.30.

Gef. » 56.03, » 3.14, » 23.21, » 9.67.

### Spaltung des Brombenzoylkörpers mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure.

1 g Brombenzoylprodukt wird in 15 ccm konzentrierter und 6 ccm verdünnter Salzsäure (bezw. 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 12 ccm Wasser) gelöst und hierauf unter Rückfluß eine Stunde lang erhitzt, wobei sich Benzoesäure im Kühler abscheidet. Beim Erkalten scheidet sich aus der klaren, gelben Lösung ein gelber Niederschlag aus, welcher zum Teil aus Benzoesäure und zum Teil aus dem salzsauren Salz des Mercaptans besteht. Durch Ausziehen mit halbkonzentrierter Salzsäure geht der größte Teil des Niederschlags in Lösung. Die saure Lösung wird nun alkalisch gemacht und das freie Mercaptan durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Das Mercaptan, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, bildet gelbliche Nadeln, die bei 69° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich. Dieses Mercaptan enthält nun kein Krystallwasser mehr und ist kaum mehr gefärbt; Lösungen dagegen in wasserhaltigem Alkohol oder Aceton sind ebenfalls rötlich. Es scheint also, daß die rote Farbe durch Anwesenheit von Wasser bedingt ist.

$C_9H_6NSBr$ . Ber. S 13.64. Gef. S 13.33.

Das Disulfid wird, wie oben erwähnt, erhalten und bildet weiße Nadeln vom Schmp. 193°.

Weitere Arbeiten über *p*- und *ana-Bz*-Chinolyl-mercaptan, sowie über durch Halogen, Hydroxyl und Alkyl substituierte Verbindungen sind im Gange und werden demnächst veröffentlicht werden.

Freiburg i./Breisgau, den 4. März 1908.

### 171. O. Makowka: Zur Kenntnis des Osmiums.

(Eingegangen am 7. März 1908.)

Im Verlauf meiner Arbeiten über Metallacetylenverbindungen<sup>1)</sup> hatte ich Veranlassung, auch die Einwirkung von Acetylen auf Osmiumverbindungen zu prüfen.

Die bisher vorliegende Beobachtung von Philipps<sup>2)</sup>, daß in Osmiumlösungen das Metall durch Einleiten von Acetylen sofort gefällt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 2694 [1904]. — Dissertation Halle 1905. — Ztschr. für analyt. Chem. **46**, 145 [1907] u. a.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **6**, 229 [1893].

wird, konnte dabei nur eine teilweise Bestätigung finden, indem in verdünnten wäßrigen Lösungen von Osmiumtetroxyd, die in 100 ccm 0.3—0.5 g  $\text{OsO}_4$  gelöst enthielten, erst nach längerem, zum Teil stundenlangem Einleiten eine tief blauschwarze Fällung von metallischem Osmium erhalten werden konnte, die sich auch nicht vollständig quantitativ erwies, da im Filtrat mittels Schwefelwasserstoffs noch Osmium nachgewiesen werden konnte.

Wenn man dagegen eine Auflösung von Acetylen in Aceton zur Fällung benutzt, wobei für 1 g gelöstes Osmium etwa 50 ccm mit Acetylen gesättigtes Aceton erforderlich sind, so tritt sofort in den Lösungen vorerwähnter Konzentration eine Schwarzfärbung ein unter Bildung von kolloidal gelöstem Osmium, aus denen das Osmium auch nicht durch Elektrolyte zur Abscheidung zu bringen ist.

Beim Erhitzen dieser Lösungen aber im geschlossenen Rohr während  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei 100—110° gelangt das Metall glatt zur Abscheidung, und zwar beginnt sie bereits bei 55° und ist bei etwa 85° meistens beendet.

Der Rückstand, welcher metallisches Osmium enthält, ist leicht filtrierbar und in Gegenwart von Acetylenwasser auch ohne Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre unveränderlich.

Die Abscheidung erweist sich als quantitativ, und im klaren Filtrat ist Osmium nicht mehr nachweisbar.

Es dürfte daher diese Methode sowohl zur Darstellung von kolloidalen Osmiumlösungen, sowie neben den von Paal und Auerberger<sup>1)</sup> veröffentlichten Methoden zur Bestimmung des Osmiums zweckmäßige Verwendung finden.

Vorstehend angeführte Versuche sind im August 1907 im Chemischen Institut der Königlichen Technischen Hochschule Berlin beendet worden.

Das Verfahren zur Darstellung von Lösungen kolloidalen Osmiums und die Verwendung dieser Lösungen für die Herstellung von Glühfäden ist von der Firma J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, zum Patent angemeldet worden.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1378 [1907].