

0.0982 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.37, » 9.35.

Die glatte Überführung von Umbellulon in Thymol zeigt uns einmal die Stellung der CO-Gruppe im Umbellulon, alsdann aber auch, daß die C₃H₇-Gruppe nicht an der Ringbildung beteiligt sein kann, wie es die Formel von Tutin verlangt.

Tutin gibt an, daß das β -Dihydroumbellulon, wie ich es durch einfache Reduktion mit Natrium und Alkohol nunmehr als wahren Umbellulon-Abkömmling nachgewiesen habe, nicht zum Umbellulon gehöre, sondern sein α -Dihydroumbellulon, das durch eine Reihe von Operationen aus dem Dibromid zu erhalten ist. Da ich aber nunmehr von regeneriertem Umbellulon ausgegangen bin, so kann das α -Dihydroumbellulon nicht mehr zum Umbellulon gehören, sondern es müssen bei seiner Bildung Umlagerungen statthaben, wie ja auch die Einwirkung von Brom und die nachfolgende Destillation voraussehen lassen. Weitere Untersuchungen hierüber müssen Klarheit schaffen.

Berlin, Anfangs November 1908.

624. L. Vanino und Emilie Zumbusch: Die Carbonate und Oxalate des Wismuts.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. November 1908.)

In der Literatur finden wir verschiedene Wismutsalze der Kohlensäure und der Oxalsäure angegeben¹⁾. Ein normales Carbonat ist bis jetzt nicht erhalten worden, dagegen stellten verschiedene Chemiker basische Wismutcarbonate von der Zusammensetzung (BiO)₂CO₃ teils wasserfrei, teils mit $\frac{1}{2}$ oder 1 Mol. Wasser dar, indem sie Wismutnitratlösungen mit Alkalicarbonaten versetzten. Da nun die Wismutcarbonate in letzter Zeit an Bedeutung in medizinischer Beziehung gewonnen haben, so beschäftigten wir uns mit ihnen. Es wurde versucht, Wismutcarbonate unter möglichstem Ausschluß von Wasser zu fällen, um vielleicht zu einem neutralen Carbonat zu gelangen. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns einer Wismutmannitlösung. Schon früher wurde gezeigt, daß sich mittels des sechswertigen Alkohols Mannit konzentrierte Lösungen von Wismutnitrat

¹⁾ Zusammenstellung s. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der organ. Chem. 7. Aufl., Bd. 3, 1009.

herstellen lassen. Zerreibt man z. B. Wismutnitrat im molekularen Verhältnis mit Mannit 48.4 : 18.2, so entsteht nach kurzer Zeit eine klebrige Masse, die, mit Wasser verdünnt, klare Lösungen gibt. Beim Zerreiben und Stehenlassen ohne Wasser tritt manchmal eine spontane Zersetzung der Masse unter Entwicklung von Stickstoffdioxid ein. Diese Reaktion kann aber, wie wir fanden, behindert werden, wenn man den reinen Mannit mit etwas Wasser versetzt und dann unter Verreiben das gepulverte Nitrat einträgt. Die Haltbarkeit der Lösungen hängt von der Konzentration ab. Nebenbei bemerkt, wird die Löslichkeit des Wismutnitrats auch durch Rohrzucker wesentlich erhöht. So fanden wir im Filtrat von 1 g Wismutnitrat in 100 ccm Wasser 2.2 % Wismut, im Filtrat von 1 g Wismutnitrat in einer 10-prozentigen Rohrzuckerlösung 6.49 % Wismut. Versetzt man nun ca. 100 ccm einer derartigen, etwa 1-molekularen Wismutmannitlösung bei 0° mit der für neutrales Carbonat berechneten Menge (20.7 g) Kaliumcarbonat, in möglichst wenig Wasser gelöst, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung auf, aber es bildet sich anfänglich kein bleibender Niederschlag. Dieser entsteht erst, wenn man fast die gesamte Menge Kaliumcarbonat zusetzt, in Form eines sehr feinen Pulvers, das sich rasch absetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich auf Ton an der Luft vollends getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1.2394 g lufttrockne Stbst. verloren im Vakuum 0.2531 g = 20.42 %. —
0.4397 g exsiccatorrockne Stbst.: 0.4390 g Bi_2S_3 .

$\text{BiO} \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{BiO}$. Ber. Bi 81.89. Gef. Bi 81.12.

Fällt man eine Wismutmannitlösung (48.4 g Wismutnitrat = 0.1 g Mol.) heiß mit einer konzentrierten Lösung von 15—25 g Ammoniumcarbonat und wäscht mit sehr viel Wasser, Alkohol und Äther den Niederschlag aus, so wird ein Produkt erhalten, von welchem

2.0703 g über H_2SO_4 0.5163 g, d. h. 24.94 % Wasser verloren. — 0.3740 g exsiccatorrockne Stbst.: 0.3781 g Bi_2S_3 .

$\text{BiO} \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{BiO}$. Ber. Bi 81.89. Gef. Bi 82.15.

Das Carbonat enthielt keine Salpetersäure mehr.

Ein Teil wurde nochmals mit Wasser gekocht und wie vorher getrocknet.

0.7725 g exsiccatorrockne Stbst.: 0.7864 g Bi_2S_3 .

$\text{BiO} \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{BiO}$. Ber. Bi 81.89. Gef. Bi 82.72.

Es war zu erwarten, daß durch das Kochen Kohlensäure weggehen würde. Die Änderung in der Wismutzahl liegt zwar in diesem Sinn, jedoch übersteigt sie kaum die Fehlergrenze.

Ein Kahlbaumsches Wismutcarbonat, das vollständig frei von Salzsäure und Salpetersäure war und im Vakuum kein Wasser verlor, ergab aus

0.4772 g Sbst.: 0.4789 g Bi_2S_3 . — 0.4473 g Sbst.: 0.4474 g Bi_2S_3 .

$\text{BiO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{BiO}$. Ber. Bi 81.89. Gef. Bi 81.54, 81.26.

Mittel: Bi 81.40.

Verfährt man nach Heintz ¹⁾, indem man eine klare Wismutnitratlösung (möglichst konzentriert) in überschüssige Natriumcarbonatlösung eingießt, so erhält man ein Carbonat, welches nach sehr langem Waschen, bis alle Salpetersäure verschwunden war, nach dem Trocknen an der Luft im Vakuum nur noch Spuren von Wasser verlor.

0.4275 g Sbst.: 0.4486 g Bi_2S_3 .

5 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$. Ber. Bi 85.30. Gef. Bi 85.26.

Eine andere Probe, die weniger lange ausgewaschen war, gab folgende Analyse:

0.3003 g Sbst.: 0.3042 g Bi_2S_3 .

$\text{BiO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{BiO}$. Ber. Bi 81.89. Gef. Bi 82.28.

Verwendet man statt Wismutnitratlösung eine solche von Wismutchlorid, erhalten durch Digerieren von Bi_2O_3 mit Salzsäure und Filtrieren und gießt sie in Sodalösung oder Ammoniumcarbonatlösung ein, so erhält man chlorhaltige Niederschläge, aus welchen das Chlor kaum vollständig auszuwaschen ist.

Der ziemlich gleiche Wismutgehalt dieser unter verschiedenen Bedingungen gefällten Carbonate, scheint doch darauf hinzudeuten, daß sich vorzugsweise das Carbonat $\text{BiO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{BiO}$ bildet, jedoch tritt auch bei diesem beim längeren Auswaschen eine hydrolytische Spaltung ein.

Sowohl Alkali, wie Salpetersäure und Kohlensäure waschen sich sehr schwer aus. Selbst wenn das Waschwasser keine HNO_3 -Probe mehr gab, war sie noch sehr deutlich im Niederschlag nachzuweisen.

Kocht man Wismutmetahydrat mit starker Salzsäure andauernd, filtriert schließlich durch Asbest oder Glaswolle und fällt mit Kalium- oder Ammoniumcarbonat, so erhält man ein undefinierbares Gemisch von Oxychlorid und Carbonat, aus welchem das Halogen nicht vollständig ausgewaschen werden kann.

Durch die Darstellung des Wismutoxyduls, dessen Existenz unserer Ansicht nach noch keineswegs feststeht, ist auch das Wismutoxalat wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt. Tanatar benützt hierzu das Oxalat, das er durch Digerieren von Wismutoxyd mit (5—6%) mehr als der berechneten Menge Oxalsäure erhalten hat²⁾.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 4, 76.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 27, 437 [1901].

Auf diese Darstellung soll weiter unten zurückgekommen werden. Wir bedienen uns bei der Darstellung unserer Oxalate wieder der Wismutmantitlösung, wie sie oben beschrieben wurde. Daß beim Vermischen einer solchen Lösung mit Oxalsäure sofort eine Fällung entsteht, ist bekannt. Bis jetzt fehlten aber nähere Untersuchungen darüber. Wir wählten für die Fällung drei verschiedene Bedingungen.

1. Wismutmantitlösung obigen Gehaltes (ca. $\frac{1}{10}$ g-Mol.) in 100 ccm Lösung wurde bei ca. 25° mit der auf neutrales Salz berechneten Menge (18.9 g) Oxalsäure in möglichst konzentrierter Lösung versetzt, dann mit ziemlich viel kaltem Wasser (ca. $1\frac{1}{2}$ l) dekantiert und ausgewaschen, schließlich mit Alkohol und Äther und endlich auf Ton abgepreßt. Das luftrockne Material ergab folgende Analyse.

1.1425 g verloren über H_2SO_4 0.1379 g = 12.07% Wasser; Bi:H₂O = 1:2.684. — 0.6025 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.4422 g Bi₂S₃. — 0.5791 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.3386 g Bi.

Bi₂(C₂O₄)₃. Ber. Bi 61.17. Gef. Bi 59.64, 59.83.

2. Eine gleiche Wismutmantitlösung wurde bei 65° mit der konzentrierten Lösung (65°) der berechneten äquivalenten Menge Oxalsäure versetzt, der Niederschlag mit ca. $\frac{1}{2}$ l heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt.

1.5232 g luftrockne Sbst.: 0.1323 g = 8.69% H₂O; Bi:H₂O = 1:1.78. — 0.4399 exsiccatorrockne Sbst.: 0.3339 g Bi₂S₃.

Bi₂(C₂O₄)₃. Ber. Bi 61.17. Gef. Bi 61.68.

3. Es wurden 100 ccm Wismutmantitlösung, die ca. 48.4 g Bi(NO₃)₃, d. h. $\frac{1}{10}$ g-Mol. Bi enthielten, mit 12.6 g Oxalsäure (= $\frac{2}{3}$ Äquivalent) bei 65° gefällt und heiß mit ca. $1\frac{1}{2}$ l Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt.

2.8563 g luftrockne Sbst. verloren über H_2SO_4 im Vakuum 0.0190 g = 0.66% Wasser; H₂O:Bi = 0.12:1. — 0.4886 vakuumentrockne Sbst.: 0.3273 g Bi₂S₃. — 0.6409 g vakuumentrockne Sbst.: 0.5214 g Bi₂S₃.

Bi $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{matrix}$. Ber. Bi 66.61. Gef. Bi 66.98, 66.11.

Mittel: Bi 66.55.

4. Endlich wurde eine Wismutmantitlösung, welche 48.4 g ($\frac{1}{10}$ g-Mol.) Wismutnitrat enthielt, mit 18.9 g Oxalsäure (äquivalente Menge) gefällt und mit viel Wasser, ca. $1\frac{1}{2}$ l, heiß dekantiert und ausgewaschen usw. wie oben.

Dieses Produkt war mit 3., nicht mit 2. identisch.

Es verloren 1.2371 g luftrockne Sbst.: 0.0051 g = 0.41 % Wasser. — 0.3982 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.3280 g Bi₂S₃

Bi $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{matrix}$. Ber. Bi 66.61. Gef. 66.94.

Die beiden letzten Produkte enthalten ihr Wasser sicher nur oberflächlich fest und sind wohl identisch mit einem von Allan beschriebenen Salz $\begin{matrix} \text{CO OH} \\ \text{COO(BiO)} \end{matrix}$.

Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen, daß beide Salze sowohl das Carbonat wie das Oxalat ganz ausserordentlich empfindlich gegen Wasser sind, und daß, nur beim Einhalten ganz gleicher Bedingungen beim Auswaschen und Fällern und unter möglichster Berücksichtigung der Temperatur Salze von ganz gleicher Zusammensetzung erhalten werden; insbesondere tritt die hydrolysierende Wirkung bei den Salzen der Kohlensäure noch mehr zutage als bei den Salzen der stärkeren Oxalsäure, was sich auch darin äußert, daß bis jetzt kein neutrales Carbonat erhalten werden konnte. Ein neutrales Oxalat existiert dagegen. So soll z. B. das neutrale Oxalat mit 6 oder $7\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erhalten worden sein, wenn man eine klare Wismutnitratlösung in überschüssige Oxalsäurelösung einträgt, während es Allan auf diese Weise nicht gelang, ein von basischem Salz freies neutrales Oxalat zu erhalten. Man findet in dem durch Kochen des normalen Oxalates erhaltenen Produkte wechselnde Wismutwerte¹⁾. Verfolgt man die Literaturangaben nun weiter, so sieht man, daß die Angaben darüber in Bezug auf den Wassergehalt ziemlich differieren, und darin liegt doch ein Beweis, daß die Wismutsalze keinen wohl definierten Wassergehalt, wie z. B. Alaun oder andere Salze besitzen.

Wie bereits erwähnt, interessierte uns auch das von Tanatar²⁾ zur Herstellung von BiO benutzte $(\text{BiO})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Nach der von Tanatar angegebenen Vorschrift wurden 100 g reines Bi_2O_3 mit 28.5 g Oxalsäure (berechnet 27.15) mehrere Tage auf dem Wasserbade mit heißem Wasser digeriert, schließlich wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser zweimal, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton gepreßt und bei 120° getrocknet.

Es ist zweifellos, daß durch dieses Verfahren ein Oxalat erhalten wird, aber es erscheint uns doch zweifelhaft, daß die Bildung auf diese Weise quantitativ erfolgt, denn sonst müßte das erhaltene Salz rein weiß sein, während die gelbe Farbe des Wismutoxydes nie vollständig verschwindet. Auch beim Schütteln mit Alkohol zeigte sich, daß etwas Wismutoxyd vorhanden ist, da sich dasselbe rascher zu Boden setzte.

Nach Allan wird auch beim Kochen von Oxalsäure mit frisch gefälltem (daher reaktionsfähigerem) $\text{Bi} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ nur ein Teil in Oxalat übergeführt; umso mehr wird die Umsetzung bei Anwendung von Bi_2O_3 unvollständig sein.

Im übrigen mag es für den Zweck, den Tanatar verfolgt, gleichgültig sein, ob eine vollständig einheitliche Substanz vorliegt oder ein

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1903, II, 657.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 33, 195 [1875].

Gemisch von viel Wismutoxalat und wenig Oxyd, aber zur Darstellung eines analysenreinen homogenen Körpers eignet sich das Verfahren nach unseren Erfahrungen nicht.

Wir möchten noch bemerken, daß unsere Analysen teils durch Schmelzen der Substanzen mit Kaliumcyanid ausgeführt wurden. Die Schmelze wurde ausgekocht und das Metall im Gooch-Tiegel gesammelt, getrocknet und gewogen. Um die Reduktion quantitativ zu machen, ist es notwendig, die Mischung ziemlich lange zu schmelzen, wodurch das Porzellan stark angegriffen wird. Meist wurde deshalb die Substanz in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid gewogen.

625. Hermann Pauly und Karl Gundermann: Über jodbindende Systeme in den Eiweiß-Spaltkörpern.

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1908.)

Seit der bahnbrechenden Entdeckung Baumanns¹⁾ im Jahre 1895, daß die Schilddrüse einen für ihre spezifische Funktion belangreichen Jodgehalt aufweist, und der Auffindung jodhaltiger Eiweißkörper in Schwämmen und einer Korallenart, aus welcher Drechsel²⁾ durch Spaltung die sogenannte Jodgorgosäure isolieren konnte, ist man fast zehn Jahre lang über die Art, wie das Jod in diesen Verbindungen gebunden ist, im Dunkel geblieben. Und selbst heute, nachdem Wheeler und Jamieson³⁾ den Nachweis geliefert haben, daß die Jodgorgosäure 3.5-Dijodtyrosin ist, kann man die Frage noch keineswegs als eine allseitig gelöste betrachten. Dies gilt vor allem auch für das Jod der Schilddrüse, in der neuerdings auf Grund unsicherer Reaktionen auch dem Tryptophan die Rolle eines Trägers zugewiesen wird⁴⁾.

Obwohl nun die erfolgreichen Versuche von Wheeler und Jamieson am Tyrosin ermutigten, auch andere Eiweiß-Spaltkörper gegen Jod zu prüfen, so zeigte uns doch ein Vorversuch am natürlichen Leucin, daß die Aminogruppe nicht immer intakt bleibt bei der Berührung mit einer alkalischen Jodlösung; wir konnten schon

¹⁾ Ztschr. für physiol. Chem. **21**, 319, 481 [1895]; **22**, 1 [1896].

²⁾ Ztschr. für Biologie **33**, 90 [1896].

³⁾ Amer. Chem. Journ. **33**, 365; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1388.

⁴⁾ Nürnberg, Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 125; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1089; vgl. Neuberg, Biochem. Ztschr. **6**, 276; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1915.