

Tage zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nach ihren Eigenschaften erwies sie sich als *d*-Sorbit. $[\alpha]_D = + 0.25^\circ$.

0.1997 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.1450 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.56, H 7.69.

Gef. » 40.26, » 8.07.

Der so erhaltene Sorbit gab die charakteristische Verbindung mit Benzaldehyd¹⁾; die Ausbeute an Sorbit aus Glucose ist nach dieser Methode eine sehr gute.

Die Reduktion der Lactobiose. Von Disacchariden ist vorläufig nur die Reduktion des Milchzuckers untersucht worden. Die Bedingungen der Hydrierung sind dieselben wie für Monosen. Es wurden 10 g Milchzucker in alkoholisch-wäßriger Lösung, 1.5 g Nickel-oxyd und Nickel und 74 Atm. Wasserstoff genommen; bei der Temperatur 130—135° ging die Reaktion innerhalb 8 Stunden zu Ende. Die aus dem Glasrohr des Apparates ausgegossene Flüssigkeit schied sofort eine große Menge von Krystallen aus, welche den Schmp. 189—189.5 und das $[\alpha]_D = 0$ besaßen und nach ihren Eigenschaften sich als Dulcitol erwiesen.

0.1816 g Sbst.: 0.2760 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.56, H 7.69.

Gef. » 40.09, » 7.90.

Die nach der Ausscheidung des Dulcitals hinterbliebene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade abgedampft und verwandelte sich in einen dicken Sirup, der auch bei langem Stehen nicht ganz krystallisierte.

Chem. Labor. der Artill.-Akad. zu St. Petersburg, ^{80.}/_{12.} Juni 1912.

421. Wl. Ipatiew und B. Zrjagin: Über die Verdrängung der Metalle aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. IV.

(Eingegangen am 30. September 1912.)

Die Untersuchung der Reaktion der Verdrängung von Kobalt aus seinen Salzlösungen durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken zeigt, daß sogar solche verwandte Metalle, wie Nickel und Kobalt, aus den Lösungen ihrer Salze in ihren Eigenschaften verschiedene Substanzen ausscheiden, obgleich der Charakter der Erscheinungen auch hier genau derselbe bleibt, wie wir es bei den

¹⁾ Meunier, C. r. 110, 579.

Kupfer- und Nickelsalzen¹⁾ beobachteten. Bei den Kobaltsalzen haben wir eine Reihe selbständiger Reaktionen, deren Entstehung durch kritische Temperaturen und Drucke bedingt wird, wobei Ausscheidung von basischen Salzen, von Metalloxyd und endlich vom Metall selbst vor sich geht. Die Ausscheidung des Metalls stellt eine unabhängige Reaktion dar, die nach folgender Gleichung vonstatten geht:



Es wurde die Einwirkung von Wasserstoff auf Kobaltsulfat, -nitrat und -chlorid untersucht, wobei die Bedingungen der Reaktion ganz genau dieselben waren, wie bei den Kupfer- und Nickelsalzen.

Kobaltsulfat. Beim Erwärmen von $\frac{2}{1}$ -n. und $\frac{1}{5}$ -n. Kobaltsulfatlösungen in Glasröhren bis 103° und bei anfänglichem Wasserstoffdruck von 100 Atm. wird während eines Tages kein Ausfallen von Niederschlag beobachtet. Wenn man aber die Temperatur bis 145 – 150° steigert, so fällt nach eintägigem Erwärmen ein kristallinischer Niederschlag von rosa-violetter Farbe aus, welcher am Boden des Rohres fest anhftet; aber an den Wänden des Rohres befindet sich in Form eines dünnen Blattes eine bedeutende Menge metallischen Kobalts. Da der kristallinische Niederschlag sich als in Wasser löslich erwies, so war es möglich, denselben völlig vom ausgeschiedenen Kobalt zu teilen. Die Ausscheidung von metallischem Kobalt und basischem Salze verläuft bei beiden Lösungen ($\frac{2}{1}$ -n. und $\frac{1}{5}$ -n.) gleich. Die Analyse des in Wasser löslichen basischen Salzes zeigte, daß es der Formel $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ entspricht, da bei zwei verschiedenen Versuchen die Analyse folgende Resultate ergab:

$\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$.	Ber. Co 34.10,	SO_4 55.49,	H_2O 10.41.
	Gef. » 33.62, 34.37,	» 54.96, 55.97,	» 9.42, 9.66.

Wenn statt Wasserstoff in den Apparat Stickstoff oder Luft eingepreßt ist und man die Reaktion mit der $\frac{2}{1}$ -n. Lösung unter denselben Bedingungen durchführt, wie mit Wasserstoff, so fällt nur das basische Salz allein aus, dessen Analyse vollständig der Formel $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Bei der Konzentration $\frac{2}{1}$ -n. geht trotz des viertägigen Erwärmens im Quarzrohre (die gläsernen werden zerfressen) die Reaktion bei 150° nicht bis zu Ende, und man erhält metallisches Kobalt, basisches Salz und Kobaltsulfatlösung.

Kobaltnitrat. Beim Erwärmen von $\frac{2}{1}$ -n. oder $\frac{1}{5}$ -n. Kobaltnitratlösungen bis 150° während eines Tages unter Wasserstoffdruck (Anfangsdruck 100 Atm.) wird keine Ausscheidung von Niederschlägen bemerkt.

¹⁾ B. 48, 3452 [1911].

Beim Erwärmen von $\frac{1}{1}$ -n. und $\frac{1}{5}$ -n. Kobaltnitratlösungen bis $205-210^{\circ}$ während eines Tages in Glasröhren unter Wasserstoffdruck erhält man einen krystallinischen, bräunlich-schwarzen Niederschlag, dem Kieselsäurehydrat beigemischt ist. Zur Kobaltbestimmung wurde die Substanzmenge des erhaltenen Niederschlages bis zu konstantem Gewichte getrocknet und erst mit Salzsäure, dann mit Schwefelsäure bearbeitet; das Kobaltsulfat wurde abfiltriert und der Elektrolyse unterworfen. Bei der Berechnung der Analyse wurde die anfängliche Substanzmenge um das Gewicht des in ihr bestimmten Siliciumdioxids verringert: 0.4392 g Niederschlag enthalten 0.0137 g SiO_2 ; Kobalt wurde 0.3043 g erhalten, was auf 0.4255 g Stbst. 71.52 % ausmacht. Die Formel Co_2O_3 fordert 71.08.

Somit vollzieht sich bei Einwirkung des Wasserstoffs auf Kobaltnitrat bei 200° die Reduktion von Salpetersäure und Ausscheidung von krystallinischem Kobaltoxyd, ähnlich der früheren Beobachtung, daß sich aus Kupferniträt unter denselben Bedingungen krystallinisches Kupferoxyd bildet. Das Nickelnitrat scheidet bei Einwirkung von Wasserstoff kein solches krystallinisches Oxyd aus, und dieser Umstand kann zur Bestätigung der Annahme, die der eine von uns ausgesprochen hat¹⁾, dienen, daß das Nickeloxyd in freiem Zustande noch nicht erhalten worden ist.

Um uns noch mehr vom Unterschiede der Einwirkung von Wasserstoff auf die Nitrate von Nickel und Kobalt zu überzeugen, haben wir parallele Versuche mit ein und derselben Konzentration $\frac{1}{1}$ -n. und bei ein und derselben Temperatur in Glas- und Quarzröhren angestellt. Aus Kobaltnitrat schied sich ein krystallinischer, bräunlich-schwarzer Niederschlag von Kobaltoxyd aus, dessen Analyse folgende Zahlen ergab: 72.12 und 72.36 % Co^2).

Aus Nickelnitrat schied sich nur eine geringe Menge eines nicht krystallinischen, grünlichen Niederschlages aus, dessen Analysen bei zwei verschiedenen Versuchen ziemlich gleiche Zahlen für den Nickelgehalt ergaben: 53.36 und 52.90 %. Folglich wird in dieser Reaktion kein krystallinisches Nickeloxyd erhalten, und was den Charakter des grünlichen Niederschlages anbelangt, so ist es infolge Mangels an Material nicht möglich, denselben vorläufig zu bestimmen.

Kobaltchlorid. Bei Einwirkung von Wasserstoff auf Kobaltchloridlösungen vollzieht sich ganz analog dieser Reaktion beim Nickelchlorid und führt zur Ausscheidung von metallischem Kobalt in gut ge-

¹⁾ Wl. Ipatiew, Die Rolle der Oxyde bei den Erscheinungen der Katalyse.

²⁾ Der etwas größere Gehalt an Kobalt erklärt sich durch Anwesenheit von kleinen Mengen durch Wasserstoff aus der Lösung ausgeschiedenen metallischen Kobalts.

bildeten Krystallen, aber in sehr geringer Menge. Trotz der hohen Temperatur und der Langwierigkeit des Versuches vermehrt sich die Menge des angeschiedenen Metalls nicht, und darum kann man diese Reaktion auch für Kobalt als umkehrbar ansehen:

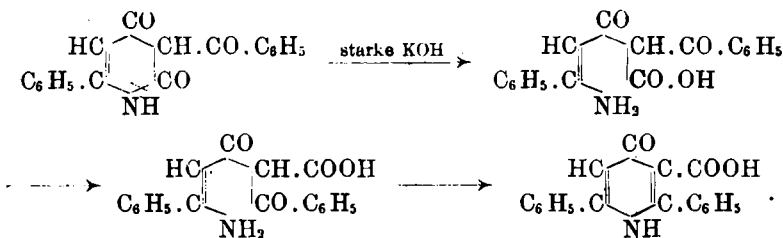


Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, $\frac{15.}{28.}$ Mai 1912.

422. Joh. Schöttle und P. Petrenko-Kritschenko:
Über die Einwirkung von Salzsäure und Ätzkali auf das
Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 21. Oktober 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde festgestellt, daß beim Erhitzen des Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit starkem Ätzkali oder starker Salzsäure eine Isomerisation stattfindet, wobei sich das entsprechende γ -Pyridon-Derivat gemäß dem Schema bildet:



Mit starker Salzsäure verläuft die Reaktion ganz ebenso, nur erhält man in diesem Falle unter Abspaltung von Kohlensäure das Diphenyl-pyridon.

Da das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure nach dem Typus der Acetessigsäure gebaut ist, so konnte man erwarten, daß die eigentümlichen Spaltungen der Acetessigsäure, welche von der Stärke des Reagens abhängen, auch bei dem Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure eintreten würden. Das Experiment bestätigte diese Annahme. Bei 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade des Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit schwacher wäßrig-alkoholischer Salzsäure (auf 0.4 g Lactam 1.0 g Salzsäure, spez. Gew. 1.17) oder mit

¹⁾ B. 44, 2826, 3648 [1911].