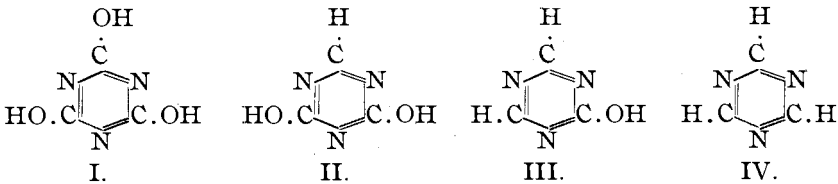


**445. Otto Diels und Rudolf Lichte:
Neue Beobachtungen in der Cyanurin-Gruppe¹⁾.**

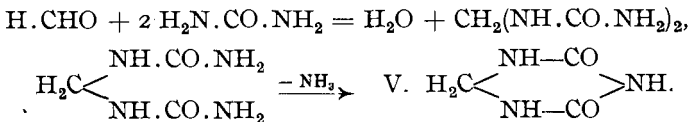
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1926.)

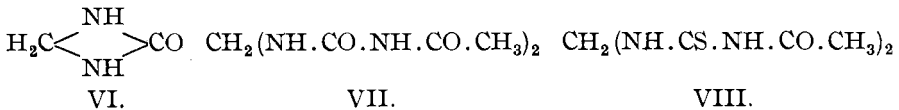
Die zwischen Purin- und Cyanurverbindungen bestehende Analogie²⁾ legte den Wunsch nahe, die dem Xanthin und Hypoxanthin entsprechenden, noch unbekanntén Glieder (II und III) der Cyanurreihe, die zwischen Cyanursäure (I) und dem hypothetischen „Cyanurwasserstoff“ (IV) — dem „Cyanurin“ — stehen, kennen zu lernen:



Ein zur Gewinnung des einen Vertreters (II) geeigneter Weg schien sich in der Kondensation von Formaldehyd mit Harnstoff zu bieten, da man annehmen durfte, daß sich der hierbei zu erwartende *N,N'*-Methylen-di-harnstoff unter Abspaltung von Ammoniak leicht in Dioxo-hexahydro-cyanurin (V) — das Tautomere der Dihydro-Verbindung von II — überführen läßt:



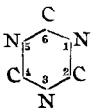
Nun hat allerdings schon früher das Studium der Reaktion zwischen Formaldehyd und Harnstoff³⁾ zu dem Ergebnis geführt, daß diese beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren, und daß dabei *N,N'*-Methylen-harnstoff (VI) entsteht, der natürlich für die Umwandlung in Derivate des Cyanurins nicht in Betracht kommt.



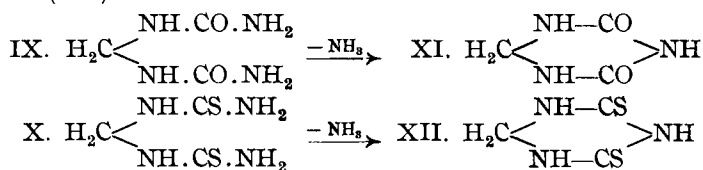
¹⁾ Wir schlagen aus Zweckmäßigkeits-Gründen vor, alle „Cyanurverbindungen“ auf den Cyanurwasserstoff $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ zu beziehen, diesen als „Cyanurin“ zu bezeichnen und seinen Kern wie nebenstehend zu beziffern. Normale Cyanursäure wäre danach 2.4.6-Trioxo-cyanurin. Diejenigen Derivate, die sich von der Iso-cyanursäure herleiten, wären als hydrierte Cyanurine zu bezeichnen, z. B. Iso-cyanursäure selbst als 2.4.6-Trioxo-hexahydro-cyanurin usw. Wir glauben, daß die neue Bezeichnung bequemer und verständlicher ist, als die alten Benennungen, die zum großen Teil aus einer Zeit stammen, wo man über die chemische Natur der Cyanurverbindungen überhaupt noch nichts wußte.

²⁾ B. **31**, 5997 [1898], **32**, 691 [1899].

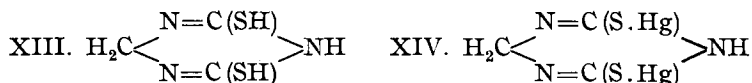
³⁾ B. **17**, 659 [1884], **18**, 3302, Anm. [1885]; M. **10**, 295 [1890], **12**, 94 [1892]; A. **151**, 186 [1869].



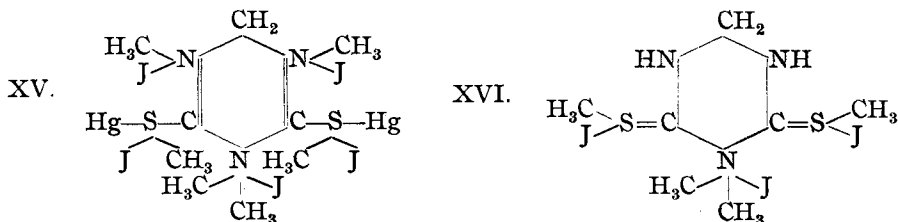
Die Verkuppelung von Formaldehyd mit zwei Harnstoff-Resten gelingt indessen leicht, wenn man den Harnstoff in Form seiner Acetylverbindung verwendet. Ebenso und in demselben Verhältnis reagieren auch Formaldehyd und Acetyl-thioharnstoff miteinander. *N,N'*-Methylen-bis-[acetyl-harnstoff] (VII) und Methylen-bis-[acetyl-thioharnstoff] (VIII) sind dadurch leicht zugänglich. Sie lassen sich ohne Schwierigkeit entacetylieren; die hierbei entstehenden Verbindungen: Methylen-di-harnstoff (IX) und Methylen-di-[thio-harnstoff] (X)⁴⁾ spalten beim Erhitzen mit Salzsäure glatt 1 Mol. Ammoniak ab und gehen in 2.4-Dioxo-hexahydro-cyanurin (XI) bzw. 2.4-Dithio-hexahydro-cyanurin (XII) über:



2.4-Dioxo-hexahydro-cyanurin (XI), das „Xanthin der Cyanurreihe“, ist ein chemisch wenig reaktionsfähiger Stoff von schwach basischen Eigenschaften. Die geschwefelte Verbindung (XII) dagegen ist ebenso, wie dies früher von E. Fischer⁵⁾ beim Trithio-purin hervorgehoben worden ist, sehr geneigt, in Form der entsprechenden Disulfhydrylverbindung (XIII) zu reagieren; sie bildet daher mit Kupfer, Silber und Quecksilber gut definierte Salze, unter denen die Mercuroverbindung (XIV) durch besonders schöne Eigenschaften ausgezeichnet ist.



In der Absicht, Alkyl-thioäther des 2.4-Dithio-hexahydro-cyanurins (XII) darzustellen, wurde die Umsetzung dieses Mercuro-Salzes mit Jodmethyl studiert. Überraschenderweise tritt hierbei das Quecksilber nicht aus. Vielmehr werden an die beiden Schwefel-Atome je 1 Mol. Jodmethyl angelagert. Außerdem beladen sich die beiden tertiären Stickstoff-Atome gleichfalls mit je 1 Mol. Jodmethyl, und endlich wird das zwischen den beiden $-\text{C}-\text{S}-$ gelagerte Imid in den Komplex $\text{>N} \leftarrow \text{J} \leftarrow \text{N} \leftarrow (\text{CH}_3)_2$ verwandelt. Das Reaktionsprodukt hat also die recht komplizierte Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S}_2\text{Hg}_2\text{J}_5$ und dürfte die Struktur XV besitzen.



⁴⁾ Diese Verbindung ist isomer mit dem bei 198° schmelzenden, von E. Dixon und J. Taylor (Soc. 109, 1244 [1916] dargestellten Methylen-*S,S'*-di-[*ps*-thio-harnstoff].

⁵⁾ B. 31, 431 [1898], 32, 489 [1899].

Diese Formulierung gewinnt an Vertrauen durch die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Mercuroverbindung XIV ein ganz entsprechend zusammengesetztes und konstituiertes Produkt $C_{15}H_{32}N_3S_2Hg_2J_5$ entsteht.

Beide Stoffe sind ausgezeichnet krystallisiert. Bereits von kaltem Wasser werden sie hydrolytisch gespalten, wobei Quecksilber(II)-jodid in solcher Menge entsteht, daß sie der für 2 Quecksilber-Atome theoretisch berechneten nahezu entspricht.

Auch der Methylen-di-[thio-harnstoff] (X) und das 2.4-Dithio-hexahydrocyanurin (XII) lagern leicht Jodmethyl an. Im letzteren Falle greifen 4 Mol. des Halogenalkyls ein, und es bildet sich ein Stoff von der Struktur XVI.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich auch Thio-acetanilid ohne weiteres mit 1 Mol. Jodmethyl, wohl zu der Verbindung $C_6H_5.NH.C(CH_3)_2S(CH_3)_2$ verbindet.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von Acetyl-harnstoff.

Nimmt man die Acetylierung des Harnstoffs bei Gegenwart einer kleinen Menge von sublimiertem Aluminiumchlorid vor, so steigt die Ausbeute an Acetyl-harnstoff auf über 80%.

N,N'-Methylen-bis-[acetyl-harnstoff] (VII).

5 g staubtrockner Acetyl-harnstoff werden unter starkem Turbinieren in 70 ccm gut gekühlter, konz. Schwefelsäure gelöst. Sobald die Flüssigkeit eine Temperatur von etwa -15° erreicht hat, werden 3 ccm 40-proz. Formalin-Lösung ganz langsam hinzugetropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird dann noch $\frac{1}{4}$ Stde. weiter turbiniert und hier-nach langsam Wasser (50 ccm) von 0° eingetropft. Die schwefelsaure Lösung, deren Menge etwa 120 ccm beträgt, gießt man auf so viel zerstoßenes Eis, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit 1 l beträgt. Nach kurzem Umschütteln scheidet sich dabei ein feiner, weißer Krystallbrei ab, der filtriert und auf Ton getrocknet wird. Zur Reinigung wurde das Produkt aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, wobei man es in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 255° erhält. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

0.1609 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.2286 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.1487 g Sbst.: 33.2 ccm N (21° , 770.5 mm).

$C_7H_{12}O_4N_4$. Ber. C 38.89, H 5.56, N 25.93. Gef. C 38.76, H 5.82, N 25.80.

Molekulargewichts-Bestimmung (nach Landsberger): 0.5071 g Sbst. in 9.41 g Wasser: Sdp.-Erhöhung 0.14 $^{\circ}$.

$C_7H_{12}O_4N_4$. Ber. M 216. Gef. M 225.

N,N'-Methylen-di-harnstoff (IX).

3 g *N,N'*-Methylen-bis-[acetyl-harnstoff] werden mit 4 ccm 33-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade bis zur Entstehung einer klaren, gelbbraunen Lösung erwärmt. Wird diese schnell in Eis gekühlt, so fällt ein dichter Brei von Krystallnadeln aus, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt werden. Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt am besten aus ganz wenig heißem Wasser um. Ausbeute 70–80% der Theorie.

0.1651 g Sbst.: 0.1628 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.1603 g Sbst.: 57.45 ccm N (13° , 761.5 mm).

$C_3H_8O_2N_2$. Ber. C 27.27, H 6.06, N 42.42. Gef. C 26.90, H 6.41, N 42.38.

Der Schmelzpunkt des Methylen-di-harnstoffs liegt bei 207° .

2.4-Dioxo-hexahydro-cyanurin (XI).

4 g *N,N'*-Methylen-di-harnstoff werden in 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit 12 Stdn. sich selbst überlassen. Beim Eindunsten der gelb gewordenen Lösung im Vakuum bei Zimmer-Temperatur hinterbleibt ein stark gelbrot gefärbtes Öl, das sich beim Anreiben mit Wasser in einen Brei weißer Krystalle verwandelt. Ihre Menge beträgt nach dem Trocknen auf Ton 40% von der Menge des Methylen-di-harnstoffs. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wasser-freier Ameisensäure und läßt die Lösung an der Luft stehen. Sie zieht dabei allmählich Wasser an, wobei sich die neue Verbindung in krystallinischem Zustande abscheidet. Sie schmilzt bei 245°.

0.0655 g Sbst.: 0.0768 g CO₂, 0.0274 g H₂O. — 0.0535 g Sbst.: 17.5 ccm N (23.5°, 759 mm).

C₃H₆O₂N₃. Ber. C 31.30, H 4.35, N 36.52. Gef. C 31.98, H 4.68, N 36.80.

Die Verbindung bildet mit starken Säuren Salze, die von Wasser unter Rückbildung der Substanz hydrolytisch gespalten werden. Die bei der Acetylierung bzw. Formylierung sich bildenden Produkte sind zur Charakterisierung wenig geeignet.

N,N'-Methylen-bis-[acetyl-thioharnstoff] (VIII).

Die Kondensation von Acetyl-[thio-harnstoff] mit Formaldehyd verläuft methodisch analog der Kondensation von Acetyl-harnstoff mit Formaldehyd. Man kann jedoch in diesem Falle den Ansatz auf 20 g Acetyl-[thio-harnstoff] und die entsprechenden Mengen konz. Schwefelsäure und Formalin-Lösung steigern, ohne Komplikationen befürchten zu müssen. Das Reaktionsprodukt bildet weiße Nadeln, läßt sich durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser reinigen und schmilzt bei 167°.

0.1235 g Sbst.: 0.1506 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 22.4 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1317 g Sbst.: 0.2430 g BaSO₄.

C₇H₁₂O₂N₄S₂. Ber. C 33.87, H 4.84, N 22.58, S 25.80.

Gef. „ 33.27, „ 5.14, „ 22.50, „ 25.54.

Molekulargewichts-Bestimmung (nach Landsberger): 0.3902 g Sbst. in 10.57 g Wasser: Sdp.-Erhöhung 0.07°.

C₇H₁₂O₂N₄S₂. Ber. M 248. Gef. M 274.

N,N'-Methylen-di-[thio-harnstoff] (X).

3 g *N,N'*-Methylen-bis-[acetyl-thioharnstoff] werden mit 4 ccm 33-proz. Kalilauge aufgekocht, bis Lösung eingetreten ist. Diese ist dunkelgrün gefärbt und läßt in der Kälte einen durch Zersetzungprodukte grünlich gefärbten Krystallbrei ausfallen. Durch Auskochen dieses Rohproduktes mit Aceton läßt sich die Verunreinigung als ungelöster Rückstand beseitigen, und beim Eindunsten der Aceton-Lösung erhält man dann weiße Nadeln, die bei 152° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80—90% vom Gewicht der angewandten Substanzmenge.

0.1422 g Sbst.: 0.1158 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.0821 g Sbst.: 24 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1340 g Sbst.: 0.3784 g BaSO₄.

C₃H₈S₂N₄. Ber. C 21.95, H 4.88, N 34.15, S 39.02.

Gef. „ 22.22, „ 5.14, „ 33.78, „ 38.79.

Von Wasser wird die Verbindung leicht aufgenommen.

2.4-Dithio-hexahydro-cyanurin (XII).

3 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung werden in 10 ccm starker Salzsäure (37%) gelöst. Die Flüssigkeit überläßt man 12 Stdn. sich selbst und dunstet dann die gelb gefärbte Lösung im Vakuum bei Zimmer-Temperatur ein, wobei das Reaktionsprodukt in weißen Krystallen ausfällt, während sich in der Mutterlauge davon das abgespaltene Ammoniak durch Alkali leicht nachweisen läßt.

0.1120 g Subst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.1019 g CO₂, 0.0377 g H₂O. — 0.1357 g Subst.: 33.75 ccm N (21°, 763 mm). — 0.1376 g Subst.: 0.4372 g BaSO₄.

C₃H₅N₃S₂. Ber. C 24.49, H 3.40, N 28.57, S 43.54.

Gef. „ 24.82, „ 3.76, „ 28.45, „ 43.64.

Die wäßrige Lösung der Verbindung gibt mit Silbernitrat, Kupferacetat und Mercurichlorid weiße, käsig Niederschläge der entsprechenden Salze, die sämtlich einwertiges Metall enthalten. Das Kupfersalz scheidet mit Alkali rotes Kupfer(I)-oxyd ab; das Quecksilbersalz wird durch Laugen geschwärzt.

Silbersalz: 0.1248 g Subst.: 0.0445 g CO₂, 0.0110 g H₂O. — 0.0987 g Subst.: 10.35 ccm N (19.5°, 756.6 mm). — 0.1310 g Subst.: 0.1671 g BaSO₄. — 0.0987 g Subst.: 0.0777 g AgCl.

C₃H₃N₂S₂Ag₂. Ber. C 9.97, H 0.84, N 11.63, S 17.75, Ag 59.83.

Gef. „ 9.72, „ 0.98, „ 11.94, „ 17.52, „ 59.25.

Kupfersalz: 0.0902 g Subst.: 0.0424 g CO₂, 0.0214 g H₂O. — 0.1511 g Subst.: 20.21 ccm N (20°, 757.2 mm). — 0.1157 g Subst.: 0.1955 g BaSO₄. — 0.1281 g Subst.: 0.0743 g CuO.

C₃H₃N₃S₂Cu₂. Ber. C 13.24, H 1.10, N 15.44, S 23.53, Cu 46.69.

Gef. „ 12.83, „ 2.64, „ 15.38, „ 23.21, „ 46.34.

Quecksilbersalz: Es läßt sich bequem aus heißem Wasser umkrystallisieren und bildet dann feine, weiße Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 230° schwarz werden.

0.1599 g Subst.: 0.0344 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.1843 g Subst.: 12.4 ccm N (20°, 766.9 mm). — 0.1248 g Subst.: 0.1015 g BaSO₄. — 0.1632 g Subst.: 0.1375 g HgS.

C₃H₃N₃S₂Hg₂. Ber. C 6.59, H 0.55, N 7.69, S 11.70, Hg 73.47.

Gef. „ 5.86, „ 1.10, „ 7.77, „ 11.17, „ 72.65.

Anlagerung von Jodmethyl an das Mercurosalz:

Bildung einer Verbindung C₉H₂₀N₃S₂Hg₂J₅ (XV).

3 g Mercurosalz werden mit einem reichlichen Überschuß von Jodmethyl 12 Stdn. im Einschlußrohr im Wasserbad-Ofen auf etwa 95–100° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres bemerkt man unter einer leicht beweglichen Schicht überschüssigen Jodmethyls ein dunkelrotes, schwer flüssiges Öl, das nach dem Abgießen des Jodmethyl-Überschusses zu gelben Nadeln erstarrt. Dieses Produkt löst sich äußerst leicht in Lösungsmitteln wie Aceton, Essigester und Alkohol. In Lösungsmitteln wie Benzol oder Ligroin ist es fast unlöslich, von Wasser wird es zersetzt. Als vorzügliches Mittel zur Reinigung hat sich Eisessig bewährt. Hierin löst sich die Substanz bei vorsichtigem Erwärmen leicht und krystallisiert daraus in derben, langen Nadeln, die einen Dichroismus von gelb und blau zeigen. Der Schmelzpunkt des Produktes liegt bei 101°.

0.1219 g Subst.: 0.0356 g CO₂, 0.0134 g H₂O. — 0.1872 g Subst.: 6.6 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1222 g Subst.: 0.0422 g BaSO₄. — 0.1471 g Subst.: 0.0550 g HgS. — 0.1205 g Subst.: 0.0442 g HgS. — 0.1203 g Subst.: 0.1132 g AgJ.

C₉H₂₀N₃S₂Hg₂J₅. Ber. C 8.50, H 1.55, N 3.30, S 5.04, Hg 31.60, J 50.01.

Gef. „ 7.97, „ 1.25, „ 4.07, „ 4.70, „ 31.65, 31.52, „ 50.90.

Molekulargewichts-Bestimmung (nach Eykman): 0.9894 g Sbst. in 13.55 g Phenol: $\Delta = 0.418^\circ$, nach dem Zufügen von weiteren 0.2004 g Sbst.: $\Delta = 0.515^\circ$.

$C_9H_{20}N_3S_2Hg_2J_5$. Ber. M 1270. Gef. M 1258, 1228.

Anlagerung von Jodäthyl an das Mercurosalz:

Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{32}N_3S_2Hg_2J_5$.

Unter denselben experimentellen Bedingungen wie sie bei der Anlagerung des Jodmethyls beschrieben worden sind, entsteht auch bei der Einwirkung von Jodäthyl ein dunkelrotes Öl, das nach dem Abgießen des überschüssigen Jodäthyls bald zu gelben Nadeln erstarrt. Diese besitzen ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie das analoge, mit Jodmethyl gewonnene Produkt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 73° .

0.1542 g Sbst.: 0.0759 g CO_2 , 0.0305 g H_2O . — 0.1699 g Sbst.: 5.9 ccm N (20.5°, 759 mm). — 0.1428 g Sbst.: 0.0537 g $BaSO_4$. — 0.1640 g Sbst.: 0.0556 g HgS. — 0.0904 g Sbst.: 0.0770 g AgJ.

$C_{15}H_{32}N_3S_2Hg_2J_5$. Ber. C 13.42, H 2.20, N 3.92, S 5.17, Hg 29.62, J 46.83.
Gef. „ 13.29, „ 2.36, „ 3.10, „ 4.80, „ 29.22, „ 46.05.

Molekulargewichts-Bestimmung (nach Eykman): 0.2452 g Sbst. in 16.01 g Phenol: $\Delta = 0.09^\circ$.

$C_{15}H_{32}N_3S_2Hg_2J_5$. Ber. M 1354. Gef. M 1226.

Verhalten der Quecksilbersalz-Jodalkylate gegen Alkali und Wasser.

Werden die Jodalkylate mit verd. Laugen erhitzt, so macht sich sehr bald der Geruch nach Methyl- bzw. Äthylmercaptan bemerkbar. Beim Verreiben der Substanzen mit Wasser färben sich diese unter Bildung von Quecksilber(II)-jodid alsbald intensiv rot. Auch hierbei tritt der häßliche Mercaptan-Geruch intensiv hervor.

Ein quantitativer Versuch führte zu folgendem Ergebnis: 0.2508 g des Jodäthylats werden einige Zeit mit Wasser verrieben. Hierauf wird der rote Rückstand gewogen und das wäßrige Filtrat im Vakuum eingedunstet. Dabei wurden 0.1015 g unzersetzt zurückerhalten, so daß sich die beobachtete Umsetzung auf 0.1593 g bezieht. Unter der zugrunde gelegten Annahme einwertigen Quecksilbers in dem Produkt — also 2 Atomen Hg in seinem Molekül — können sich aus 0.1593 g des Jodäthylats 0.1096 g HgJ_2 bilden. Die Wägung ergab 0.0953 g, d. h. 89.15 % der theoretisch möglichen Menge.

Anlagerung von Jodmethyl an 2.4-Dithio-hexahydro-cyanurin:

Bildung der Verbindung $C_7H_{16}N_3S_2J_3$ (XVI).

Das unter denselben Bedingungen wie in den beiden anderen Fällen gewonnene Produkt bildet zunächst ein dunkelrotes Öl, das durch mehrmaliges Aufnehmen in Aceton und Wiederverdunsten dieses Lösungsmittels in braune Krystalle übergeht. Diese lassen sich mit reinem Äther von einer dunklen Verunreinigung befreien und bilden dann gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 115° .

0.1111 g Sbst.: 0.0571 g CO_2 , 0.0293 g H_2O . — 0.1402 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 771 mm). — 0.2388 g Sbst.: 0.2045 g $BaSO_4$. — 0.1138 g Sbst.: 0.1360 g AgJ.

$C_7H_{16}N_3S_2J_3$. Ber. C 14.31, H 2.73, N 7.15, S 10.92, J 64.88.
Gef. „ 13.80, „ 2.95, „ 7.91, „ 11.77, „ 64.60.

Anlagerung von Jodmethyl an Thio-acetanilid.

Erhitzt man 3 g Thio-acetanilid mit einem Jodmethyl-Überschuß 12 Stdn. im Einschlußrohr im Wasserbad-Ofen, so entsteht ein brauner, krystallinischer Körper, der in absol. Alkohol unlöslich, aber in Aceton und Essigester leicht löslich ist. Beim Abdunsten der letzteren beiden Lösungsmittel erhält man braune Krystalle, die nach gutem Auswaschen mit absol. Alkohol bei 135–137° schmelzen.

0.1273 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.1655 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.2177 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 754 mm). — 0.2217 g Sbst.: 9.05 ccm N (20°, 754.5 mm). — 0.1735 g Sbst.: 0.1472 g BaSO₄. — 0.2109 g Sbst.: 0.1834 g BaSO₄. — 0.1735 g Sbst.: 0.1380 g AgJ. — 0.2109 g Sbst.: 0.1700 g AgJ.

C₈H₁₃NSJ. Ber. C 36.86, H 4.10, N 4.78, S 10.92, J 43.34.
Gef. „ 35.47, „ 4.57, „ 5.05, 4.64, „ 11.60, 11.94, „ 43.00, 43.57.

446. Gulbrand Lunde: Über die Bildung von Mischkrystallen durch Fällung.

[Aus d. Mineralog. Institut d. Universität Oslo.]

(Eingegangen am 20. August 1926.)

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz¹⁾ über Mischkrystalle wurden die allgemeinen Voraussetzungen für die Bildung von Mischkrystallen entwickelt²⁾. Ferner wurde an Hand des vorliegenden experimentellen Materials gezeigt, daß weder das Volumen, noch die Gitter-Konstante eines Mischkrystalls immer proportional der Zusammensetzung ist. Es lassen sich vielmehr in vielen Fällen die Gitter-Konstanten nach keinem einfachen Gesetz berechnen. Über diese recht komplizierten Volumenverhältnisse, insbesondere in einigen der von uns untersuchten Mischkrystall-Reihen der Schwermetallhalogenide, möge nur auf die erwähnte Arbeit verwiesen sein. Hier sei nur kurz auf einige Beobachtungen eingegangen, die sich bei der Darstellung der Mischkrystalle ergaben, und die von allgemeinerem Interesse sein dürften.

Um eine recht innige Verteilung der Komponenten vor der Wärmebehandlung zu erzielen, wurden die Komponenten stets, wenn es die Lösungsverhältnisse erlaubten, gemeinsam gefällt. Es zeigte sich aber dann in vielen Fällen, daß die in der Kälte erzeugten Niederschläge bereits aus Mischkrystallen bestanden. Es kann aber diese Tatsache, besonders für die Anwendung der fraktionierten Fällung in der analytischen Chemie, von großer Bedeutung sein.

O. Ruff und B. Hirsch³⁾ untersuchten die Trennungsmöglichkeit einiger Metalle durch fraktionierte Fällung mit (OH)', (CO₃)'' und (S)''-Ionen. Nach diesen beiden Autoren sind die Adsorptions-Erscheinungen von untergeordneter Bedeutung, während sie Mischkrystall-Bildung als ungemein selten annehmen.

Findet man bei einer fraktionierten Fällung die beiden Komponenten im Niederschlag, so können folgende Fälle vorliegen:

¹⁾ T. Barth und G. Lunde, Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle, Ph. Ch. **122**, 250—291 [1926].

²⁾ Es sei an dieser Stelle auch auf einen nach der Drucklegung unserer Arbeit (loc. cit.) erschienenen Aufsatz von J. A. M. van Liempt, R. **45**, 508 [1926], hingewiesen.

³⁾ Z. a. Ch. **146**, 388 [1925].