

zu prüfen z. B. für Schwefel oder für Essigsäure . . .“ den Zusatz geben müssen: für letztere um so mehr, da keine Angabe darüber vorliegt, dass die von Horstmann im Luftstrom geprüfte Essigsäure sorgfältiger gereinigt gewesen ist als die von Demselben bei früheren Versuchen angewandte vom Schmelzpunkt 14.0° statt 16.7° .

Giessen, 14. Februar 1878.

103. E. Schunck u. H. Römer: Ueber den Vergleich des ϵ -Purpurins mit der Purpuroxanthincarbonensäure und über Anthraflavon.
(Eingegangen im Februar.)

Im Decemberheft dieser Berichte (Band X, pag. 2166) findet sich eine längere Erwiderung des Hrn. Rosenstiehl, zunächst auf einige Bemerkungen, die wir über die von ihm unter dem Namen ϵ -Purpurin beschriebene Substanz und über die Spaltungsprodukte des Anthraflavons gemacht haben; ferner die Behauptung, dass uns die Untersuchung der Letzteren nicht zukomme.

Wir halten eine Discussion des ersten Punktes für überflüssig; die beiderseitig angeführten Zahlen und sonstigen Daten sprechen genügend für sich selbst. Wir wollen nur nochmals darauf hinweisen, dass unsere Bemerkungen rein sachlicher Natur sind, sie enthalten keinen Vorwurf für Hrn. Rosenstiehl, dass er ein Gemisch für einen analysereinen Körper angesehen hat, was wohl einem Jeden passiren kann. Sie sollen vielmehr darauf hinweisen mit welcher Leichtigkeit Hr. Rosenstiehl ein solches Gemenge, wie es das ϵ -Purpurin ist, trotz der grossen Abweichung seiner analytischen Resultate, trotz seiner wohl etwas auffälligen Angaben über die Bildung aus Purpuroxanthin etc., und zwar ohne jede Revision derselben, mit der Purpuroxanthincarbonensäure identisch erklärt.

Folgende Betrachtung wird nun noch zeigen, dass wir das mit ϵ -Purpurin bezeichnete Produkt wohl nicht mit Unrecht als ein Gemenge verschiedener Körper kennzeichneten. Im Anfang der Erwiderung des Hrn. Rosenstiehl lesen wir, dass das Rohprodukt, aus welchem das ϵ -Purpurin abgeschieden worden ist, aus diesem, aus Purpurin und Purpurinhydrat bestand. Die Verbrennung des ϵ -Purpurins soll aber die um $2\frac{1}{2}$ pCt. C. zu hohen Zahlen gegeben haben, weil demselben Purpuroxanthin von einer unvollständigen Trennung herrührend, beigemischt war. Wo kommt nun dieses her, wenn es sich nicht im Rohprodukt befand. Die Purpuroxanthincarbonensäure (nach Hrn. Rosenstiehl ϵ -Purpurin) ist denn doch ein so stabiler Körper, dass sie sich bei der gewöhnlichen Manipulation der Reinigung nicht zersetzt und ist überdies äusserst leicht und vollständig von dem Purpuroxanthin zu brennen. Doch wir wollen auch

mit Hrn. Rosenstiehl den für die Erhöhung des Kohlenstoffs sehr günstigen Fall annehmen (schon deshalb um weiteren Auseinandersetzungen vorzubeugen), dass er nämlich ein Gemenge von Purpuroxanthincarbonsäure und Purpuroxanthin analysirt hat, so gehören doch etwa 40 pCt. des Letzteren, also hier die Verunreinigung bildend, dazu, um den Kohlenstoff um so viel zu heben.

Angesichts dieses müssen wir nochmals das Zugeständniss des Hrn. Rosenstiehl ablehnen, eine Arbeit von ihm erweitert zu haben.

Von der Untersuchung des Pseudopurpurins wollen wir gern abstehen, nachdem von Hrn. Rosenstiehl gezeigt worden ist, wie seine Worte: „Nachdem ich die Beziehungen zwischen den rothen Krappfarbstoffen festgestellt, bin ich dazu gekommen auch die gelben zu studiren“, zu verstehen sind. Wir mussten annehmen, dass dem Studium der Beziehungen der rothen Krappfarbstoffe zu einander, ein Studium der einzelnen vorausgegangen und abgeschlossen sei, und hielten die Bemerkung in H. Rosenstiehl's Brief nur für eine beiläufige. Uebrigens sind wir auch jetzt durch die Arbeit der HH. Liebermann und Plath¹⁾ davon überzeugt, dass das Pseudopurpurin ein Homologes der Purpuroxanthincarbonsäure ist, was zu wissen uns hauptsächlich interessirte.

Das Anthraflavon resp. dessen Spaltungsprodukte sind seit dem Jahre 1874 von Hrn. Rosenstiehl untersucht worden. Unter anderen findet sich eine Notiz darüber auf S. 947, Bd. X dieser Berichte, nach welcher er an die Identität dieser Produkte mit der Anthra- und Isoanthraflavinsäure glaubt. Auf S. 1033 lesen wir dann in dem Bericht des Hrn. Henninger über eine der Pariser Akademie vorgelegten Arbeit des Hrn. Rosenstiehl: „Das Anthraflavon selbst besteht aus zwei verschiedenen Substanzen, welche nach ihren Eigenschaften identisch mit der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure sind. (Im Urtext: . . . que le doute sur leur identité n'est pas possible.)²⁾“

¹⁾ Diese Berichte X, 1618.

²⁾ Als charakteristisch müssen wir noch darauf aufmerksam machen, dass Hr. Rosenstiehl neuerdings auch diese mit so voller Ueberzeugung ausgesprochene Behauptung ändert, nachdem unsere vorläufige Notiz über Anthraflavon erschienen war, in welcher wir zeigten, dass keines der Spaltungsprodukte Isoanthraflavinsäure (von Hrn. Rosenstiehl α -Antraflavon genannt) sei. In der heut besprochenen Erwiderung schreibt er nämlich Folgendes: „Ob nun auch das andere Bioxyanthrachinon, das die HH. Schunck u. Römer neben der Anthraflavinsäure entdeckt haben (nämlich die Isoanthraflavinsäure) identisch ist mit dem α -Antraflavon, kann ich nicht entscheiden.“

³⁾ Diese Berichte X, 1225.

Die Anthra- und Isoanthraflavinsäure, sowie die derselben entsprechenden Trioxyanthrachinone sind aber von uns früher beschrieben worden. Die Untersuchung des Anthraflavons hatte also für Hr. Rosenstiehl in dieser Richtung hin ihr Ende erreicht, nachdem er gezeigt zu haben glaubte, dass es aus den beiden eben erwähnten Körpern besteht. Es stand uns also gar nichts mehr im Wege auch unsererseits eine Untersuchung des Anthraflavons anzustellen, oder vielmehr die des Hr. Rosenstiehl zu wiederholen. Wie schon erwähnt wurden wir zu derselben theils durch das Interesse veranlasst, welches die Bildung der beiden Körper aus Oxybenzoësäure für uns hat, theils aber, wir müssen es gestehen, durch die bald unsicheren, bald sich widersprechenden Angaben, die sich in den Arbeiten des Hr. Rosenstiehl über diesen Gegenstand finden. Eine Zusammenstellung einiger derselben findet sich in unserer vorläufigen Notiz über Anthraflavon³⁾. Die betreffenden Stellen sind den Arbeiten aus den Jahren 1874 u. 1876 entnommen. Hr. Rosenstiehl glaubt, dass wir dadurch eine Verstümmelung seiner Mittheilungen und eine Schmälerung seiner Verdienste versucht haben. Diese ungegründete Anschuldigung scheint uns nicht des Erwiderns werth; wir wollen nur daran erinnern, dass genaue Beobachtungen und deren Resultate ihren Werth behalten, mag man mit ihnen machen was man will, ungenaue dagegen treten nur schärfer hervor, wenn man sie zusammenstellt, d. h. wenn man sie wie hier ihres stylistischen Gewandes beraubt.

Da wir nun bei der Untersuchung des Anthraflavons zu anderen Resultaten kamen wie Hr. Rosenstiehl, da wir an Stelle der Isoanthraflavinsäure (von Hr. Rosenstiehl α -Anthraflavon genannt) das Metabenzbioxyanthrachinon fanden, einen Körper, fast unmöglich mit der Isoanthraflavinsäure verwechselt zu werden, so war es wohl natürlich, wenn wir dieses Resultat veröffentlichten. Mag doch nun Hr. Rosenstiehl den Versuch nochmals wiederholen, vielleicht gelingt es ihm, zu zeigen, dass sein α -Anthraflavon doch identisch mit der Isoanthraflavinsäure ist. Oder dürfte vielleicht jetzt das Metabenzbioxyanthrachinon durch ihn mit dem α -Anthraflavon identisch erklärt werden?

Die Ausführungen über Anthraxanthinsäure in der eben besprochenen Erwiderung beweisen für uns vorläufig gar Nichts; es handelt sich zunächst um die Identität oder Nichtidentität derselben mit Anthraflavinsäure, und über diese wird erst durch Hr. von Perger entschieden werden (Pivatmittheilung), nachdem eine genaue Untersuchung der bis jetzt nur wenig gekannten Anthraxanthinsäure vorausgegangen ist.

Am Ende der Erwiderung spricht Hr. Rosenstiehl nun noch von einem Eingriff in ein von ihm erschlossenes Gebiet. Versteht

er unter Letzterem nur seine Untersuchung des Anthraflavons, so wird ihm die vorhergehende Besprechung hoffentlich gezeigt haben, dass unsere Wiederholung seiner Versuche nicht nur völlig gerechtfertigt, sondern auch nöthig war um eine seit 1874 schwebende Frage zu entscheiden. Dass Hr. Rosenstiehl auch die Verwandlung der von ihm gar nicht entdeckten Bioxyanthrachinone in Trioxyanthrachinone mittelst Kalilauge in dieses Gebiet einschliesst und für sich beansprucht, wagen wir nicht anzunehmen, trotzdem es aus seinen Worten hervorzugehen scheint.

Manchester, Anfang Februar 1878.

104. G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure.

(Eingegangen am 6. März; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beinahe gleichzeitig mit einer Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand, welche ich in diesen Berichten X, 1073 und später ausführlicher in Dingler's Journal CCXXV, 182 gemacht habe, erschien ein Aufsatz über die Bestimmung der Salpetersäure von J. M. Eder in der Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI, 309. Dieser Autor macht ebenso wie ich auf die auffallenden Widersprüche in der Beurtheilung des Werthes der Reductionsmethode mit Zink und Eisen u. dgl. aufmerksam, und erklärt sich dies so, dass verschiedene Beobachter unter verschiedenen Umständen, denen zu geringe Bedeutung beigelegt wurde, arbeiteten; öfters werden sogar von verschiedenen Beobachtern ganz entgegengesetzte Umstände als entscheidend für die Richtigkeit der Resultate aufgestellt. Eder hat nun eine Anzahl von neuen Bedingungen aufgestellt, welche, wie er sagt, „die früher unzuverlässige Methode zu einer sehr genauen machen.“ Dahin gehört die veränderte Einrichtung des Apparates, eine ganz bestimmte Concentration der Kalilauge, langes Stehenlassen vor dem Erwärmen u. s. f., vor allem aber die Anwendung eines Luftstromes, welcher die Gase durch den Apparat durchsaugt; dieses Durchleiten von Luft sei „von ungeheurer Wichtigkeit für den Erfolg der Analyse.“ Die Reductionsmethode sei daher im Princip ganz richtig; aber bei Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmassregeln, die er bestimmt habe, gebe sie unzulängliche Resultate.

Dieses Letztere stimmt durchaus zu meinen eigenen Behauptungen, und ich muss es auch bestätigen, dass man bei genauer Befolgung von Eder's Vorschriften in der That völlig zufriedenstellende Resultate bekommt, wie ich bei mehreren mit Hrn. Salathe angestellten Versuchen gefunden habe, wobei wir mit reinem Salpeter arbeiteten. Trotzdem möchte ich mein früheres ungünstiges Urtheil über die