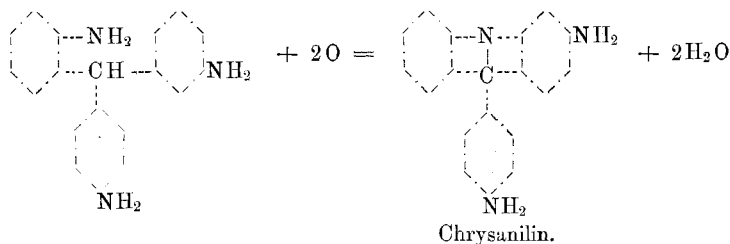


aus dem Orthodiparatramidotriphenylmethan entstehende Farbbase für identisch mit Chrysanilin zu erklären.

Dadurch ist dann auch die Stellung der Amidgruppen im Chrysanilin bestimmt, da beide sich zum Methankohlenstoff in der Parastellung befinden müssen; es sei denn, dass man die höchst unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass der Orthonitrobenzaldehyd sich bei der Condensation anders verhalte, wie die anderen aromatischen Aldehyde.

Der Bildungsprocess des Chrysanilins nach dieser neuen Methode lässt sich durch die folgende Formel veranschaulichen:



Wir setzen dabei natürlich voraus, dass die von Bernthsen und Bender für das Phenylacridin vorgeschlagene Constitutionsformel die richtige ist.

59. W. Lenz: Beitrag zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases mittelst Salzsäure.

(Eingegangen am 24. Januar.)

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 22, S. 393) habe ich kurz angegeben, dass verschiedene, als »arsenfrei und »absolut arsenfrei« bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels mit arsenfreien Säuren ein Schwefelwasserstoffgas entwickelten, welches Arsen in das Untersuchungsobjekt überführte, dass jedoch letzteres nicht mehr der Fall war, wenn das Schwefelwasserstoffgas ein System von Waschflachen passirte, von denen 3 mit Salzsäure verschiedener Concentration, die vierte mit Wasser beschickt war. Ich hatte mich mit meinen Assistenten wiederholt von der Richtigkeit dieser Wahrnehmung überzeugt, und hiernach erst dieselbe veröffentlicht, hauptsächlich weil ich durch Ueberhäufung mit Arbeiten an der experimentellen Begründung einer theoretischen Erklärung behindert war und durch Veröffentlichung der sonderbaren Wahrnehmung Mittheilung Anderer über denselben Gegenstand zu erlangen hoffte.

Solche Mittheilungen hat nun R. Otto¹⁾ (im Verein mit W. Reuss) gemacht, leider in Abhandlungen, von denen die letzte citirte eine der Sache fremdartige Animosität gegen meinen Namen schon im Titel führt. R. Otto giebt eine »Werthschätzung der Lenz'schen Methode . . .« und spricht von meiner Abhandlung, als wenn die just eine Druckseite lange Mittheilung über gemachte Wahrnehmungen, in welcher nichts theoretisch erklärt, oder sonst »abgehandelt« wird, den Namen einer Abhandlung verdiente, in welcher eine Methode ausgearbeitet ist. R. Otto giebt weiter an, dass er, dem Vorgange von Lenz entsprechend« aus rohem arsenhaltigem Schwefeleisen und roher arsenhaltiger Salzsäure in einem Kipp'schen Apparate Schwefelwasserstoff entwickelt habe. Das ist aber, soweit meine Angaben in Frage kommen, ganz unrichtig. Ich habe ausdrücklich die Anwendung arsenfreier Säuren hervorgehoben, und ferner angegeben, dass ich mit einem als »arsenfrei« und einem als »absolut arsenfrei« bezogenen Schwefeleisen operirt habe, von rohen Säuren ist garnicht die Rede. R. Otto citirt unter meinem Namen ferner den Satz: »Die einzige Form, worin sich Arsen aus dem Entwicklungsgefäss habe entwickeln können, schein Arsenwasserstoff, das bekanntlich in Wasser sich wenig löse, gewesen zu sein.« Im Original steht: »Die einzige Form, in welcher sich das Arsen aus dem Entwicklungsgefäss verflüchtigen kann, scheint Arsenwasserstoff zu sein.« Will R. Otto durch die Umwandlung eines und die Einschlebung eines zweiten, sogar sinnverändernden Wortes meine Schreibweise zu einer schülerhaften stempeln, oder ist ihm hier selbst ein Versehen passirt? Ich übergehe noch einiges Unwesentliche und konstatiere, dass R. Otto unter ganz anderen Umständen gearbeitet hat, als ich, und demgemäss auch andere Resultate erhalten musste, meine Angaben hat derselbe gar nicht geprüft.

Zur weiteren Aufklärung der Sache kann ich mittheilen, dass die von Otto publicirten Erfahrungen schon vor Veröffentlichung meiner kleinen Mittheilung über Reinigung des Schwefelwasserstoffgases hier insofern gleichfalls gemacht worden sind, als es nie gelang, mit Hülfe der rohen arsenhaltigen Säuren ein auch nur annähernd arsenfreies Schwefelwasserstoffgas zu erzielen. Das Schwefelwasserstoffgas wurde, weil in meinem Laboratorium nur selten (und möglichst wenig) gebraucht, in einem Mohr'schen Apparat²⁾ mit Hülfe chemisch reiner

¹⁾ Archiv der Pharm. g. F. 221, 919—932 und diese Berichte XVI, 2947—2954.

²⁾ Siehe Fresenius Anl. z. qualitat. Analyse 13. Aufl. S. 59 (§ 32) Der Apparat besitzt das Unangenehme, dass sich in dem kleinen Reservoir unter dem Schwefeleisen eine concentrirte Eisenlösung ansammelt, welche

verdünnter Schwefelsäure aus Ferrum sulfurat in bacillis (s. g. absolut arsenfreies zum Preise von 1 Mk. 20 Pf. per kg.) entwickelt. Salzsäure ist nicht verwandt, weil ihr Lösungsvermögen für Schwefelarsen gefürchtet wurde. Nach Abfassung meiner ersten Mittheilung ist das bei etwa 10 Untersuchungen aus zusammen schätzungsweise 400^g Schwefeleisen entwickelte Schwefelwasserstoffgas stets durch den von mir beschriebenen Waschapparat¹⁾ geleitet worden. Das gewaschene Gas gab an die etwas freies Chlor enthaltenden Untersuchungsobjekte keine nachweisbaren Mengen Arsen ab, was bei den ersten und bei den letzten 3 Versuchen constatirt wurde. In Salpetersäure ist das Gas nicht geleitet worden. Die Füllung des Waschapparates wurde absichtlich nicht erneuert.

Nach dem Erscheinen der Otto'schen Abhandlungen führte ich nun in Gemeinschaft mit meinem zeitigen Assistenten, Hrn. H. Klosmann, die folgenden Versuche aus, um mit dem nunmehr reichlicheren Materiale einige Wünsche Otto's zu befriedigen und so weit bis jetzt möglich die Sachlage zu klären. Die in den Waschflaschen allmählich abgesetzten Niederschläge waren bei 1, 2 und 3 gefärbt, bei 4 rein weiss. Der Apparat wurde auseinander genommen, jede Flüssigkeit filtrirt²⁾, die Niederschläge bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, mit warmem Ammon ausgezogen und die wässrige ammoniakalische Lösung verdunstet. Die bei 100° C. getrockneten Rückstände wogen bei 1—3, resp. 2.9 (1), 2.4 (2) und 3.1 (3) mg und besaßen sämmtlich eine röthlichgelbe Färbung, welche am stärksten bei 1, am schwächsten bei 3 war. Sie wurden mit Bromsalzsäure erwärmt, bis das Brom soeben verdunstet war, und die Lösung darauf direkt im Marsh'schen Apparate geprüft. In allen Fällen wurden sehr deutliche Arsenspiegel erhalten. Bei der ersten Waschflasche bestand der Spiegel aus einem 2½ mm breiten, zarten, braunen Ring, hinter dem ein fast 1 cm weitgehender, sehr zarter schwärzlicher Anflug sich zeigte. Aus 2 und 3 wurden nur zarte braune Ringe erhalten. Die Verdungrückstände der Ammoniakauszüge enthielten daher Arsen als wesentlichen Bestandtheil, bestanden aber, nach der

man von Zeit zu Zeit nach Lüftung der Verbindung zwischen den Waschflaschen und dem Entwicklungsgefäss in die grosse Säureflasche zurücktreten lassen muss, wobei Luft in den Apparat gelangt.

1) Die für denselben verwendete Salzsäure enthielt nach Meldung meines damaligen Assistenten kein freies Chlor und entsprach allen Anforderungen der Ph. G. II.

2) Die mit überschüssigem Bromwasser bis zur Entfernung des freien Broms erwärmten Filtrate nebst Waschwässern liessen, im Marsh'schen Apparat geprüft, keine Spur Arsen erkennen.

Intensität der Spiegel zu urtheilen, nicht aus reinem Schwefelarsen, sondern wahrscheinlich aus einer Mischung desselben mit viel Schwefel.

Die bei der Extraktion mit Ammoniak ungelöst gebliebenen Rückstände waren bei 1 schmutzig, bei 2 noch deutlich gelb gefärbt, bei 3 nicht mehr gelb. Dieselben wurden mit Bromsalzsäure macerirt, die Lösungen höchst vorsichtig abgegossen und die Rückstände durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure gelöst; diese letzteren Lösungen wurden bis zur vollständigen Verjagung aller Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, mit den zugehörigen Bromsalzsäurelösungen vermischt, nach vorsichtiger Verdunstung des freien Broms auf je 50 ccm gebracht und je 20 ccm dieser Lösungen im Marsh'schen Apparat geprüft. In keinem Falle konnte auch nur die geringste Spur Arsen nachgewiesen werden. In den Resten von je 30 ccm wurde die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Bei 4 wurde der gesammte durch Abfiltriren der wässerigen, schwach aber deutlich sauer reagirenden Flüssigkeit erhaltene Rückstand oxydirt, auf 50 ccm gebracht, 20 ccm nach Marsh geprüft — wobei keine Spur Arsen constatirt werden konnte — und im Rest von 30 ccm gleichfalls die Schwefelsäure bestimmt. Die erste Waschflasche hatte hiernäch 0.0057 g, die zweite 0.0105 g, die dritte 0.0027 g, die vierte 0.0111 g Schwefel enthalten, ungerechnet die durch das Ammoniak gelösten Mengen.

Bei allen Versuchen in meinem Laboratorium war daher in dem Waschapparat der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs in einer Weise oxydirt, welche sich durch den von Otto ungerechtfertiger Weise supponirten Chlorgehalt der Salzsäure nicht erklären lässt. Gleichzeitig mit dieser Oxydation ist Arsen fixirt, also vermuthlich Arsenwasserstoff ¹⁾ in Schwefelarsen umgewandelt. Enthält aber die Salzsäure der Waschflaschen nicht das oxydirende Agens, so muss dasselbe in einer Beimischung des Schwefelwasserstoffes gesucht werden, und eine solche Beimischung findet sich in der von Zeit zu Zeit in den Apparat gelassenen Luft. Ich glaube bis auf Weiteres die Einwirkung von Luft auf unser Schwefelwasserstoffgas als Ursache ansprechen zu dürfen, weshalb wir stets sich constant vermehrende Niederschläge in unseren Waschgefäßen erhielten, während Otto — der wahrscheinlich mit luftfreiem Schwefelwasserstoff arbeitete — überhaupt keine Niederschläge, geschweige denn arsenhaltige erhielt. Ist diese Erklärung richtig, so muss Otto darin vollkommen beigestimmt werden, dass meine hier stets bewährt gefundenen Angaben über Reinigung des Schwefelwasserstoffgases durch Salzsäure sich unter anderen Verhältnissen vielfach nicht werden verwerthen lassen.

¹⁾ Ob Arsenwasserstoff in unserem Schwefelwasserstoffgase enthalten war, gedenke ich mit Anderem demnächst zu ermitteln.

Uebrigens wird dem gewissenhaften Experten die Prüfung seines Schwefelwasserstoffes wie der übrigen Reagentien und Geräthe durch Blancoversuche in keinem Falle erspart bleiben, er möge nun sonst arbeiten, wie er wolle.

Münster i./W., den 22. Januar. Chemisches Laboratorium des Verfassers.

60. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Nitrosophenole.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Körper beschrieben, welche bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf verschiedene Diketone und Chinone erhalten wurden. Ich habe die Versuche in dieser Richtung fortgesetzt und bin heute in der Lage, über das Verhalten des Benzochinons und β -Naphtochinons gegenüber Hydroxylamin berichten zu können.

Nitrosophenol aus Chinon.

Mit Benzochinon wurden schon früher im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt, indem man es der Einwirkung einer alkalischen Hydroxylaminlösung unterwarf. Hierbei aber findet lediglich eine Reduktion des Chinons zu Hydrochinon statt.

Ganz anders verhält sich Chinon zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. In concentrirten Lösungen reagiren die beiden Substanzen so heftig, dass das Reaktionsprodukt verkohlt. Daher ist es nöthig, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die folgende Methode, welche Hr. Challand auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer ausgearbeitet hat, erwies sich als sehr geeignet, das reine Reaktionsprodukt zu isoliren: 1 Theil Chinon wurde in 300 Theilen Wasser aufgelöst und zu dieser Flüssigkeit eine wässrige Lösung von 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin gegossen. Sofort trat eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Dieselbe wurde nun so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Chinon vollständig verschwunden war, welcher Punkt gewöhnlich nach 12 Stunden erreicht ist. Sodann wurde sie mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde eingeeengt und mit Thierkohle behandelt. Auf diese Weise wurde eine hellgrüne Flüssigkeit erhalten, welche beim Stehen im Vacuum lange, farblose Nadeln absetzte. Diese, welche im feuchten Zustand leicht zersetzlich waren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2176.