

umkrystallisierte, nahmen wir das Rohprodukt mit heißem Pyridin auf und schüttelten die dunkle Lösung mit guter Tierkohle. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Masse war noch etwas dunkel gefärbt und wurde daher nochmals aus Pyridin (eventuell ist auch nochmaliges Behandeln mit Tierkohle nötig) umkrystallisiert und zuletzt noch mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht. Die Pyridinmutterlauge des so rein erhaltenen asymmetrischen  $\alpha,\beta$ -Naphthazins vom Schmp. 284° war noch stark gefärbt, zeigte ferner blaue Fluorescenz und wurde mit Eisessig grün. Dies deutete auf die Anwesenheit von symmetrischem  $\alpha,\beta$ -Naphthazin. Heißes Wasser fällte aus der Pyridinlösung teilweise krystallinische, gelbe Flocken, die abfiltriert und mit kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Dann wurde aus siedendem Alkohol-Benzol-Gemisch umkrystallisiert und so reines symmetrisches Naphthazin vom Schmp. 243° gewonnen.

0.0820 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{20}H_{12}N_2$ . Ber. N 10.0. Gef. N 10.3.

Es entsteht demnach bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthochinon auf  $\alpha,\beta$ -Naphthylendiamin nicht nur, wie man bisher annahm, asymmetrisches  $\alpha,\beta$ -Naphthazin, sondern auch das Isomere. Ja bei zwei Versuchen wurde sogar das symmetrische Produkt in viel beträchtlicheren Mengen gefunden, als das andere.

### 69. H. Matthes: Zur Bestimmung der Kakao-rohfaser.

(Eingegangen am 23. Januar 1908.)

Gemeinschaftlich mit Streitberger habe ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> ausgeführt, daß die nach dem Verfahren von König<sup>2)</sup> hergestellte Kakaorohfaser über 40% in verdünntem Alkohol lösliche Extraktstoffe<sup>3)</sup> enthält. Dieses zeigte ich weiter aus der Verschiebung des Verhältnisses von Lignin zu Cellulose bei der entsprechenden Behandlung der nach dem Verfahren von J. König und der nach den Angaben von Matthes und Müller<sup>4)</sup> gereinigten Kakaorohfaser; und zwar ist das Verhalten in nach J. König hergestellter Rohfaser 1:0.6 nach Fincke<sup>5)</sup>, 1:0.5 nach Matthes und Streitberger; in der gereinigten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4195 [1907].

<sup>2)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. **12**, 385 [1906].

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu und zu dem Folgenden die in der Tabelle (loc. cit.) niedergelegten Analysenwerte.

<sup>4)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. **12**, 159 [1906].

<sup>5)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. **13**, 265 [1907].

Rohfaser ist es dagegen 1:1.37. Diese Untersuchungsergebnisse veranlaßten mich, die Überzeugung auszusprechen, daß das von König zur Trennung von Lignin, Cellulose und Cutin ausgearbeitete Verfahren bei Kakao unbrauchbar ist.

Auf diese streng sachlich gehaltenen Einwände gegen sein Verfahren hat König<sup>1)</sup> eine Entgegnung in diesen Berichten veröffentlicht, welche nicht eine einzige Zahlenangabe zur Widerlegung meiner experimentellen Resultate enthält. Er versucht vielmehr, ebenso wie in seinen früheren Besprechungen<sup>2)</sup> meiner Kritik seiner Rohfaserbestimmungsmethode, meine sachlichen Einwände, gestützt auf seine Autorität, mit vernichtenden Worten abzutun, indem er die Behauptung aufstellt, es erübrige sich, auf meine Ausführungen und Angaben näher einzugehen, aus denen der »wirklich unterrichtete Fachmann« eher das Gegenteil meiner Schlüsse folgern müsse. Er begründet diesen Verzicht auf eine sachliche Widerlegung meiner Ergebnisse sonderbarerweise damit, daß ich die Literatur in unrichtiger Weise zu seinen Ungunsten ausgenutzt hätte. In der Arbeit hatte ich ganz kurz erwähnt, daß von Filsinger<sup>3)</sup>, Beck<sup>4)</sup>, Welmans<sup>5)</sup> und Kržížan<sup>6)</sup>, ebenso wie von Matthes und Müller<sup>7)</sup> wohlbegründete Einwände gegen Königs Rohfaserbestimmungsmethode erhoben und verschiedene Verbesserungen des Verfahrens vorgeschlagen seien. Diese für meine Mitteilung gänzlich nebensächlichen Zitate geben Hrn. König den Anlaß, auf die zitierten Arbeiten ausführlicher einzugehen und seinerseits aus den Mitteilungen von Filsinger, Beck, Welmans und Kržížan in durchaus einseitiger Weise unter Weglassung der für ihn ungünstigen, von uns gemeinten kritischen Stellen ausgewählte Sätze anzuführen, um zu zeigen, daß meine Äußerung, es seien wohlbegründete Einwände erhoben und verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen worden, unrichtig sei.

Ich bin dadurch genötigt, die Stellen, auf welche ich mich bei den Zitaten beziehen wollte, im folgenden wörtlich anzuführen.

Filsinger soll nach König als einzige Änderung des Königschen Verfahrens an Stelle des Gooch-Tiegels mit Asbestlage ein Papierfilter

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 46 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. 12, 161 [1906]; vergl. auch Ztschr. für öffentl. Chem. 1907, 1.

<sup>3)</sup> Ztschr. für öffentl. Chem. 1900, 225.

<sup>4)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. 3, 158 [1900].

<sup>5)</sup> Ztschr. für öffentl. Chem. 1901, 498.

<sup>6)</sup> Ztschr. für öffentl. Chem. 13, 103 [1907].

<sup>7)</sup> Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. 12, 159 [1906] und Ztschr. für öffentl. Chem. 1907, 1.

angewendet und mit viel mehr Alkohol und Äther ausgewaschen haben.

Filsinger<sup>1)</sup> schreibt:

»... daß das schließliche Auswaschen mit Alkohol und Äther auch nicht annähernd genügt, um die letzten Fettreste und den größten Teil des Farbstoffes in Lösung zu bringen. Ich verfuhr darum so, daß die mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschene Rohfaser durch absoluten Alkohol auf dem Filter entwässert und dieses dann, mittels eines Fächchens zugebunden, im Extraktionsapparat 6—8 Stunden hindurch heiß mit Äther ausgezogen wurde. Nur auf solche Weise gelang es, die Rohfaser vollständig fett- und genügend farbstofffrei zur Wägung zu bringen und unter einander übereinstimmende Resultate zu erhalten.«

C. Beck<sup>2)</sup> soll nach König zu dem Verfahren überhaupt keine Änderungsvorschläge gemacht, sondern nur Vorzüge gerühmt haben. Aus dem folgenden Zitat ist dagegen klar ersichtlich, daß er die nach König erhaltene Rohfaser als stark verunreinigt erkannt hat.

»Das Verfahren von König greift die Cellulose am meisten an (Watte, Papier, Stroh, Holz), liefert aber trotzdem bei den Mahlprodukten höhere Werte als das Hennebergsche Verfahren.« Und weiter<sup>3)</sup>:

»Daher muß man annehmen, daß in der Rohfaser nach König noch andere, uns unbekannt, oder noch nicht näher bestimmbar Substanzen zurückbleiben, und nach dem Färben mit Jod bemerkt man unter dem Mikroskop in der Tat in den Zellen der Königschen Rohfaser eine Menge dunkler gefärbter Körper, während die Rohfasern nach Henneberg sowohl makro- wie auch mikroskopisch ein bedeutend reineres Aussehen haben.«

Daß auch Welmans von König durchaus einseitig und willkürlich zitiert wird, zeigt der sich in derselben Arbeit<sup>4)</sup> hinter der von König zitierten Stelle befindliche Passus, in welchem er zunächst die Arbeit Filsingers zur Reinigung der Königschen Rohfaser anführt und dann fortfährt: »Diesen Übelstand habe ich in anderer Weise zu beseitigen gesucht« usw. Er schlägt dann eine umständliche Reinigung der Rohfaser vor.

Kržížan<sup>5)</sup> ist von mir zitiert worden, weil er sich direkt gegen die von König bei der Bestimmung der Rohfaser empfohlenen Nickeltiegel wendet. Nach dem von König zitierten Satz schreibt Kržížan nach Angabe der Versuchsergebnisse in der gleichen Arbeit:

»Dementsprechend hat auch König die Verwendung eines gut ziehenden Teclu-Brenners betont, der aber, wie die vorstehenden Versuche zeigen, auch keine brauchbaren Resultate liefert, da man zu keinem konstanten Gewicht kommt.«

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Durch einen Druckfehler heißt es in unserer ersten Abhandlung statt Ztschr. für öffentl. Chem. 13, 108 [1907]: Dieselbe Ztschr. 13, 108 [1907].

Er berechnet weiter den durch die Anwendung von Nickeltiegeln bei der von König angegebenen Einwage entstehenden Fehler.

König läßt den von ihm zitierten Satz gesperrt drucken. Das ist in der Arbeit nicht der Fall, da ja Kržížan die Angabe Königs als irrig feststellt.

Die angeführten Zitate lassen doch keinen Zweifel, daß Streitberger und ich gewiß zu der Erwähnung der Arbeiten der genannten Autoren berechtigt waren.

Die Art und Weise wie Hr. König durch seine Kritik der Zitate einer experimentellen Widerlegung unserer sachlichen Angaben auszuweichen sucht, muß ich durchaus zurückweisen. Wir erwarten eine sachliche Widerlegung und halten so lange unsere Kritik seiner Methode in vollem Umfange aufrecht.

## 70. K. Auwers: Über die sogenannte »Mesohydrie«.

(Eingegangen am 4. Januar 1908.)

In einer Reihe von Abhandlungen hat G. Oddo<sup>1)</sup> den Begriff der »Mesohydrie« entwickelt und seine Verwendbarkeit zur Erklärung chemischer Umsetzungen, namentlich desmotroper Substanzen, darzutun gesucht. Das Wesentliche der »Mesohydrie« besteht darin, daß die Valenz eines Wasserstoffatoms zwischen zwei verschiedenen Atomen anderer Elemente geteilt sein soll, woraus sich, abgesehen von anderen Folgerungen, in erster Linie die Existenz mehrerer Reihen verschieden konstituierter Abkömmlinge ein- und derselben Grundsubstanz ableiten läßt.

Den Ausgangspunkt und die experimentelle Grundlage für diese Idee bildeten Untersuchungen über die Azoderivate des Eugenols, die Oddo gemeinsam mit Puxeddu<sup>2)</sup> ausführte. Die beiden Forscher glaubten, aus den Ergebnissen ihrer Versuche folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1. Die freien Azoverbindungen des Eugenols sind weder Phenole, noch Chinonhydrazone.

2. Ihre Äther sind Derivate echter Oxyazokörper.

3. In ihren Acetylderivaten ist der Säurerest nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden, doch sind diese Körper keine acylierten Chinonhydrazone.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **36**, II, 1 [1906]; Att. R. Acad. d. Linc. [5] **15**, II, 438, 500 [1906].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **35**, I, 55 [1905]; **36**, II, 1 [1906].