

Angew. Substanz	Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs	Als Palladiumwasserstoff vorhanden:	Volumina H auf 1 Vol. Pd	Atom-Verhältnis Pd:H
0.1 g	10.82 ccm	10.2 ccm	1204:1	1:0.98

Wie sich aus obiger Zusammenstellung ergibt, wird also auch von Palladiumschwarz in wäßriger Suspension eine erheblich größere Menge Wasserstoff aufgenommen, als bisher unter anderen Versuchsbedingungen beobachtet wurde. Das atomistische Verhältnis entspricht fast genau der Formel PdH.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Absorptionsfähigkeit des Palladiummohrs und des kolloidalen Palladiumpräparats in Versuch VII der vorhergehenden Mitteilung, der genau unter denselben Bedingungen ausgeführt worden war und bei welchem 0.15 g Palladium 11.2 ccm Wasserstoff absorbiert hatten.

Gegen die am Schlusse der vorstehenden Abhandlung ausgesprochene Möglichkeit, daß vielleicht der an den Wandungen der Absorptionsröhren adsorbierte Luftsauerstoff die Ursache der vermehrten Wasserstoffabsorption gewesen sein könne, spricht auch der Versuch mit Palladiumschwarz. Es hätte sich hierbei eine entsprechend größere Absorption zeigen müssen. Die Menge des vom Palladiummohr absorbierten Wasserstoffs ist aber annähernd den Quantitäten gleich, wie sie in den Versuchen I—V in der Gasbürette bei kolloidalem Palladium (siehe die vorhergehende Mitteilung) gefunden wurden.

143. A. Kirpal: Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Methoxyl- und Methylimidgruppen.

(Eingegangen am 29. Februar 1908.)

Busch¹⁾ hat als erster darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Anwendung der Methode von Zeisel²⁾, sowie von Herzig und Meyer³⁾ zur Entscheidung zwischen Methoxyl- und Methylimidgruppen und zu deren quantitativen Bestimmung einige Vorsicht geboten erscheint. So hat er gefunden, daß 1-Phenyl-4-methylanilidourazol, ferner Benzoyl- und *symm.* Dibenzoyl-methylphenylhydrazin schon beim Erhitzen mit siedender Jodwasserstoffsäure im Zeiselschen Apparate Jodalkyl abspalten, wiewohl die genannten Körper keine Methoxylgruppen enthalten, sondern bloß Alkyl am Stickstoff,

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1565 [1902].

²⁾ Monatsh. für Chem. **6**, 989 [1835]; **7**, 406 [1836].

³⁾ Monatsh. für Chem. **15**, 613 [1894]; **16**, 599 [1895]; **18**, 379 [1897].

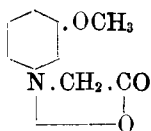
zu dessen Bestimmung nach Herzog und Meyer eine Temperatur von 200° und darüber erforderlich ist. Busch erklärt diese abnorm leichte Abspaltbarkeit von Stickstoffalkyl durch den Einfluß der Atomgruppierung des an dem benachbarten Stickstoff gebundenen Restes.

Die Beobachtungen von Busch führten Goldschmiedt und Hönigschmid¹⁾ zur Entdeckung einer gleichartigen Erscheinung beim Methylbetain der Papaverinsäure.

In einer eingehenden Untersuchung: »Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure« zeigte Goldschmiedt²⁾, daß eine unerwartet große Zahl stickstoffalkylierter Verbindungen bereits beim Erhitzen mit siedender Jodwasserstoffsäure Alkyl abzuspalten vermag, und daß die Haftfestigkeit des Alkyls in hohem Maße durch die Struktur des Kerns und die Natur und Stellung der Substituenten beeinflußt wird. Aus der Zusammenstellung Goldschmiedts ergeben sich wichtige Anhaltspunkte zur Anwendung der Zeiselschen Methode.

Während in den genannten Fällen Stickstoffalkyl schon durch siedende Jodwasserstoffsäure abgespalten wird, ist andererseits von Decker und Solonina³⁾ ein Fall beobachtet worden, wo unter dem Einfluß dieses Reagens im Zeiselschen Apparat Alkyl teilweise vom Sauerstoff an den Stickstoff wandert und dann nur nach der Methode von Herzog und Meyer bestimmt werden kann.

Einen interessanten Beitrag zum Kapitel der Methoxyl- und Methylimidbestimmung bildet das Verhalten des kürzlich von mir dargestellten β -Oxy pyridinbetains und seines Methyläthers gegen Jodwasserstoffsäure. Dargestellt wurde das Betain durch Einwirkung von Chloressigsäure auf β -Oxy pyridin, und der Methyläther,



aus dessen Silbersalz mit Jodmethyl⁴⁾.

Die Methoxylbestimmung des Äthers, nach der Methode von Zeisel durchgeführt, ergab bei vier verschiedenen Versuchen $\cdot\text{OCH}_3$ -Werte, die unter einander innerhalb der Grenze von 3.5 % schwankten

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1850 [1903].

²⁾ Monatsh. für Chem. **27**, 849 [1906]; **28**, 1063 [1907].

³⁾ Diese Berichte **35**, 3217 [1902].

⁴⁾ Eine ausführliche Mitteilung über die Einwirkungsprodukte von Chloressigsäure auf Oxy pyridine erscheint demnächst an anderer Stelle.

werden können, daß unter dem Einfluß der hohen Temperatur ein Zerfall des Moleküls und sekundäre Bildung von Jodalkyl auftritt.

Schließlich möchte ich bemerken, daß an der Hand einiger flüchtig angestellter Versuche beobachtet werden konnte, daß die relative Stellung der Substituenten, insbesondere der Hydroxylgruppe, auf den Zerfall der Betaine in dem bezeichneten Sinne von großem Einfluß zu sein scheint. Durch Heranziehung eines größeren Beobachtungsmaterials hoffe ich, darüber näheren Aufschluß zu gewinnen.

Prag, Universitätslaboratorium.

144. G. Linck: Über die Phosphor-Arsen-Gruppe.

Antwort an

Herrn Alfred Stock und Herrn Hugo Erdmann.

(Eingegangen am 28. Februar 1908.)

Im 2. Heft des laufenden Jahrgangs dieser Berichte **41**, 250 [1908] beschäftigt sich Herr Stock mit einer von mir in der Ztschr. für organ. Chem. **56**, 393 veröffentlichten Abhandlung, in der ich angab, Stock und Siebert hätten das gelbe Arsen als »Erdmannsche Modifikation« bezeichnet. Diese Angabe beruht indessen auf einem Irrtum meinerseits. Die Herren Stock und Siebert haben diesen Ausspruch in ihrer angeführten Arbeit nicht getan; er muß sich aber nach meinen Notizen in der Literatur vorfinden. Übrigens scheinen Stock und Siebert¹⁾ meinen Anteil an der Erforschung des gelben Arsens nicht besonders hoch zu bewerten, denn sie erwähnen wohl die von Erdmann und Unruh ausgeführten Arbeiten, nicht aber meine schon viel früher ausgeführte Untersuchung, und doch bin ich es gewesen²⁾, der die Existenz des gelben Arsens unzweifelhaft nachgewiesen, der das gelbe Arsen durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, seine Krystallform und seine Umwandlung in die Modifikation des Arsenspiegels zuerst charakterisiert hat. Wenn ich in einer Tabelle, in der die wichtigsten Eigenschaften von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut zusammengestellt wurden, das gelbe Antimon als regulär und gelb durchsichtig bezeichnet habe, so geschah dies auf Grund einer von mir auf Seite 395 meiner oben genannten Arbeit auch zitierten Mitteilung von Stock und Guttmann³⁾. Sie enthält auf Seite 900 den Satz: »... ist es uns ... keinen Augenblick zweifelhaft

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4572 [1904] 1. Absatz.

²⁾ Diese Berichte **32**, 892 ff. [1899]. ³⁾ Diese Berichte **37**, 885 [1904].