

630. Jean Piccard: Über die auxochrome Wirkung der Amidogruppe und der Amidophenylgruppe.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

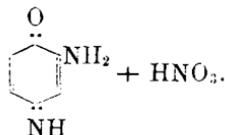
(Eingegangen am 2. Oktober 1909.)

Im Anschluß an die Erkenntnis, daß die Wursterschen Salze halbchinoiden Verbindungen sind, und daß die ganzchinoiden Salze der Phenylendiamine fast farblos sind, haben Willstätter und Piccard¹⁾ eine Theorie aufgestellt, welche die tiefe Farbe vieler Farbstoffe, speziell der Triphenylmethan-Farbstoffe auf den *meri*-chinoiden Zustand dieser Verbindungen zurückführt.

Daß die extramolekular *meri*-chinoiden Farbstoffe, wie die Salze von Wurster, ihre intensive Farbe der Vereinigung (durch Partialvalenzen) eines chinoiden und eines hydrochinoiden Benzolkernes verdanken, geht direkt aus der Tatsache hervor, daß die eine der Komponenten dieser Additionsverbindung farblos, die andere kaum hellgelb gefärbt ist.

Bei den Triphenylmethan-Farbstoffen hingegen konnte noch die Ansicht vertreten werden, die Farbe werde hervorgerufen durch den chinoiden Benzolkern und verstärkt durch die auxochrome Amidogruppe.

Um diese einer weitgehenden Anwendung der *meri*-chinoiden Theorie widersprechende Anschauung zu stützen, wies Kehrman²⁾ auf eine Reihe rotgefärbter Körper hin, welche überhaupt keinen hydrochinoiden Benzolkern enthalten sollten. Es sind dies die von Kehrman und Prager³⁾ dargestellten Oxydationsprodukte der Diamidophenole, welchen die beiden Forscher folgende Formel zugeteilt hatten:



Die theoretische Wichtigkeit solcher Verbindungen veranlaßt mich, im Einvernehmen mit Hrn. Prof. Dr. R. Willstätter die gemeinsam mit ihm begonnenen Untersuchungen über *meri*-Chinonimine fortzusetzen und einige dieser Salze einer erneuten Bearbeitung zu unterziehen.

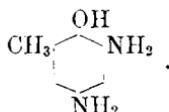
¹⁾ Diese Berichte **41**, 1458 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2340 [1908].

³⁾ Diese Berichte **39**, 3437 [1906].

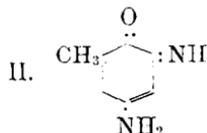
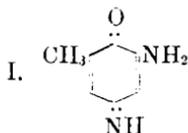
Aus den Arbeiten von Kehrman und Prager kann man nämlich nicht ersehen, ob es sich hier wirklich um *holo*-chinoide Salze handelt. Unter genau denselben Umständen gibt nämlich *p*-Amidophenol, wie Willstätter und Piccard gezeigt haben¹⁾, ein Kondensationsprodukt, während andere Phenylendiamine *meri*-chinoide Farbsalze liefern. Auch lag über die Farbintensität dieser neuen Körper keine nähere Angabe vor.

Unter den verschiedenen Diamidophenolen, welche Kehrman und Prager zur Darstellung ihrer Oxydationsprodukte verwendet haben, eignet sich wohl zur Entscheidung der aufgeworfenen Fragen, sowie zu einer weiteren Untersuchung der neuen Körper am besten das Diamidokresol:



Wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll, entsteht hieraus durch Oxydation mit überschüssigem Eisenchlorid wirklich ein *holo*-chinoides Salz. Zu den Angaben von Kehrman und Prager ist aber zunächst zu bemerken:

1. Es ist nicht bewiesen, daß dem roten Körper wirklich die Konstitution eines Amido-*p*-chinonimoniumsalzes (I) zukommt. Es kann gerade so gut ein *o*-chinoides Salz (II) entstanden sein:



Die von Kehrman beobachtete Farbintensität (dunkelrot) fände dann ihre Erklärung nicht nur in der auxochromen Wirkung der Amidogruppe, sondern auch in der Anwesenheit des *ortho*-chinoiden Kernes, welche, wie die intensive Farbe des *o*-Chinons²⁾ und anderer *ortho*-chinoider Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden *para*-chinoiden Verbindungen allgemein zeigt, allein schon eine bedeutende Farbvertiefung hervorrufen kann.

2. Wenn man wirklich einen Überschuß von Ferrichlorid verwendet, so erhält man das Nitrat als einen leuchtend roten Körper,

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1902 [1909].

²⁾ Willstätter und Pfannenstiel, diese Berichte **37**, 4744 [1904].

welcher in keiner Weise einen Vergleich mit einem wirklichen Farbstoff aushält¹⁾).

Den Krystallen fehlt jeder komplementäre Metallglanz, und, auf dem Uhr-glas verrieben, erscheint der Körper in der Durchsicht hell orangerot. Um eine objektive Angabe über die Farbintensität des festen Salzes geben zu können, habe ich es verglichen mit gefärbter Wolle und gefunden, daß der verriebene Körper ein ähnliches Aussehen hat, wie ein Stück mit 4% Ponceau 2R Höchst gefärbter Wolle.

Nur wenn man weniger als die zur Bildung eines *holo*-chinoiden Salzes berechnete Menge Eisenchlorid verwendet, so fällt das Nitrat als dunkelroter Niederschlag aus. Es ist aber ohne weiteres einzusehen, daß unter diesen Umständen die Möglichkeit der Bildung *meri*-chinoider Salze gegeben ist.

Auch in Lösung unterscheiden sich die roten Körper von Kehrmann wesentlich von den Farbstoffen. Sowohl die extramolekular *meri*-chinoiden als die intramolekular *meri*-chinoiden Farbstoffe zeigen ein ausgesprochen selektives Spektrum, während die roten Lösungen von Amidochinoniminen keine Spur von Banden aufweisen (siehe Figur). Die Absorption ist im Blau am stärksten, im Rot am schwächsten, dazwischen findet ganz gleichmäßiger Übergang statt. Demgemäß tingiert die Lösung gar nicht. Der ziemlich starken allgemeinen Absorption entsprechend, erscheinen dicke Schichten der Lösung recht dunkel. In dünnen Schichten gemessen (und darauf kommt es bei Farbstoffen an), beträgt die Farbintensität nur ein Zehntel derjenigen des Fuchsin. Wenn man in der Lösung die Bildung *ortho*-chinoiden Salzes verhindern könnte, so wäre die Farbintensität wohl noch bedeutend geringer (vergl. die im folgenden Abschnitt besprochene Farbintensität der beiden Modifikationen des Körpers).

Nun können wir farbige chinoiden Körper folgendermaßen in zwei Klassen einteilen:

I. Die Farbe wird hervorgerufen durch einen chinoiden Kern und verstärkt durch eine Amidogruppe.

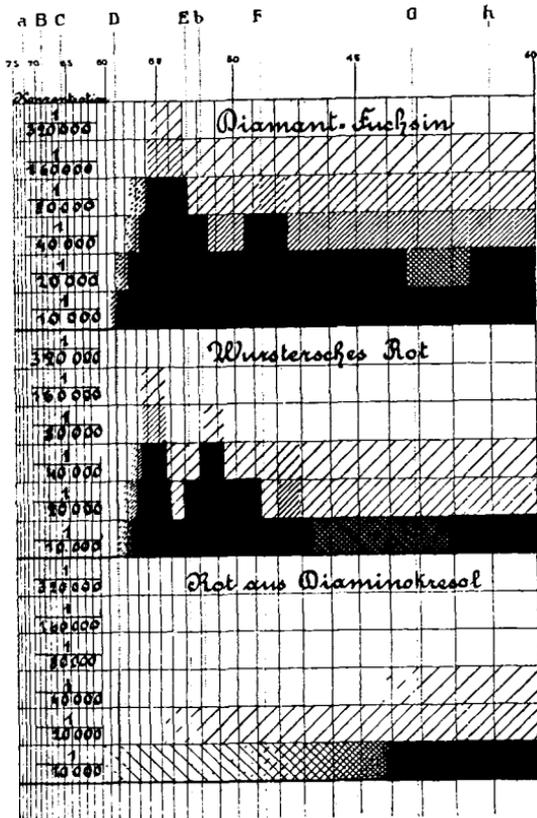
II. Die Farbe wird hervorgerufen durch die Beziehungen zwischen chinoiden und hydrochinoiden Benzolkernen.

Als typisches Beispiel für Klasse I gilt das hellrote Nitrat aus Diamidokresol, für Klasse II das Wurstersche Rot. Kehrmann

¹⁾ Wirkliche rote Farbstoffe, welche keine Umlagerung erfahren, erscheinen im festen Zustand nicht rot, sondern zeigen komplementären (grünen) Metallglanz. Nur zu dünner Schicht verrieben, z. B. auf dem Uhr-glas, zeigen sie im durchfallenden Licht die eigentliche Körperfarbe, in auffallendem die komplementäre Farbe.

reicht nun das Fuchsin den Amidochinoniminsalzen ein und spricht dem typischen Vertreter der *meri*-chinoiden Farbstoffe, dem Wursterschen Rot, jede nähere Analogie mit den *meri*-chinoiden Triphenylmethan-Farbstoffen ab.

Absorptionsspektrum bei 1 cm Schichtdicke.



Die halb-chinoiden Salze der Phenylendiamine sind nach Kehr-
mann nur farbig als »Salze von Amidochinoniminen im weiteren
Sinne«, und weiter unten sagte Kehrman: »Ein Parallelismus zwi-
schen Chinoniminen und Chinhydransalzen einerseits und Triphenyl-
methaniminbasen und deren Salzen andererseits in der Art, wie es
Willstätter und Piccard annehmen, besteht meiner Auffassung
nach nicht; die ersteren gehören zu Gruppe A, die letzteren zu
Gruppe B.«

Unter Gruppe A versteht Kehrman: Farbänderung ohne Änderung der Konstitution des Chromophors und unter Gruppe B mit Änderung.

Auch auf Grund der spektroskopischen Beobachtung finde ich im Gegensatz zu Kehrman's Anschauung, daß das Fuchsin die weitgehendste Ähnlichkeit mit dem typischen Farbstoff der Klasse II hat.

Die hohe Farbintensität und das selektive Absorptionsspektrum der Triphenylmethan-Farbstoffe sind somit auf die *meri*-chinoiden Bindung zwischen den chinoiden und den hydrochinoiden Benzolkernen zurückzuführen.

Körper, welche neben dem chinoiden Kern nur die auxochrome Amidogruppe besitzen, sind keine Farbstoffe.

Chlorhydrat des chinoiden Salzes aus Diamido-kresol.

Da die Nitrate chinoider Salze ungeeignet zur Feststellung der Oxydationsstufe sind, so habe ich mich bemüht, auch das Chlorhydrat darzustellen. Dieses ist zwar viel leichter löslich als das Nitrat; unter geeigneten Bedingungen kann man es aber auch und zwar in guter Ausbeute, zur Ausscheidung bringen. Es läßt sich mit großer Leichtigkeit durch Lösen in Wasser und Aussalzen mit Salpeterlösung in das Nitrat umwandeln. Umgekehrt erhält man das Chlorhydrat aus dem Nitrat, wenn man geeignete Bedingungen wählt. Der für das Chlorhydrat gefundene Oxydationswert darf also ohne weiteres auch für das Nitrat als gültig angenommen werden. Die beiden Salze sind *holo*-chinoid. Wie nach Kenntnis von Titrationswert und Elementaranalyse zu erwarten war, hat auch die präparative Reduktion zur Ausgangsbasis geführt.

Bei der Oxydation des Diamidokresols mit überschüssigem Eisenchlorid findet also keine Kondensation statt, sondern im Gegensatz zu Amidophenol bildet Diamidokresol unter diesen Umständen ein einfaches chinoides Salz.

Daß man auch ohne ein Reaktionsprodukt zu isolieren und ohne irgend eine quantitative Bestimmung die Frage nach der Bildung eines Kondensationsfarbstoffes beantworten kann, zeigen folgende drei Versuche:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher in verdünnter, wäßriger Lösung bei einem Überschuß von Ausgangsbasis die rote Färbung entsteht, ist bei konstanter Konzentration des Eisenchlorids und konstanter Menge des Diamidokresols unabhängig von der Konzentration desselben.

Man beschickt zwei ganz gleiche, auf weißem Papier stehende Bechergläser mit je 1 cem einer wäßrigen, nicht zu verdünnten Diamidokresollösung. Nun gibt man in das eine in einem Guß ca. 100 cem und gleichzeitig in das andere ca. 200 oder 300 cem einer ganz verdünnten Eisenchloridlösung (ca. 50 mg per Liter) und beobachtet von oben aus die langsam entstehende Fär-

bung. Sie nimmt während einiger Minuten zu und ist fortwährend in beiden Bechergläsern übereinstimmend¹⁾. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich in der Zeiteinheit 1 Molekül Diamidokresol mit 2 Molekülen FeCl_3 trifft, ist in beiden Gefäßen genau gleich groß.

Wird der gleiche Versuch mit *p*-Amidophenol durchgeführt²⁾, so sieht man im ersten Becherglas die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Mehrfaches größer als im zweiten; es müssen sich hier, wo es sich um eine Kondensation handelt, zwei Moleküle Amidophenol treffen und zusammen oxydiert werden, und die Wahrscheinlichkeit hierzu ist in der Zeiteinheit im zweiten Becherglas viel geringer als im ersten.

2. Wenn man zu einer Lösung von überschüssigem Diamidokresol erst etwas Eisenchlorid gibt und wieder reduziert, so unterscheidet sich diese Lösung in Bezug auf Empfindlichkeit gegen oxydierende Agenzien in keiner Weise von der ursprünglichen Lösung.

Wird der gleiche Versuch mit *p*-Amidophenol durchgeführt³⁾, so enthält die reduzierte Lösung neben unverändertem Amidophenol auch die Leukobase des durch Kondensation entstandenen violetten Farbstoffes. Da diese Leukobase viel empfindlicher gegen Oxydationsmittel als Amidophenol ist, so färbt sich die Lösung auch bei Gegenwart von Mineralsäure durch Eisenchlorid violett, im Gegensatz zur ursprünglichen Amidophenollösung. Auch das schwächer wirkende Ferritartrat färbt die reduzierte Lösung violett.

3. Verfügt man über Oxydations- und Reduktionslösungen, die auf einander eingestellt sind, so läßt man z. B. 10 ccm der Ferrichloridlösung in einen Überschuß der zu untersuchenden Ausgangsbasis einfließen und reduziert sofort mit der anderen Lösung, z. B. TiCl_3 . Eine Kondensation verrät sich daran, daß man die Entfärbung schon durch Einlaufenlassen von 5 ccm Reduktionslösung erreicht. Beruhte aber die Färbung nur auf der Bildung eines chinoiden oder *meri*-chinoiden Salzes, so braucht man zur Entfärbung wieder 10 ccm Reduktionslösung⁴⁾.

Sonderexistenz von zwei Modifikationen eines Amidochinoniminsalzes.

Oxydiert man Diamidokresol mit überschüssigem Eisenchlorid, so läßt sich daraus sowohl bei -20° als bei $+20^\circ$ das hellrote Nitrat aussalzen. Das entsprechende hellrote Chlorhydrat aber scheidet sich nur in der Kälte aus, während bei Zimmertemperatur ein isomeres Salz (dunkelrote Platten mit deutlichem grünen Metallglanz) auskristallisiert. Dieses, zu Pulver zerrieben, ist braunrot, ohne Glanz⁴⁾.

¹⁾ Erst später, wenn im ersten Becherglas die Hauptmenge des Eisenchlorids verbraucht ist, bleibt dessen Färbung zurück.

²⁾ Willstätter und Piccard, diese Berichte **42**, 1902 [1909].

³⁾ Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 1458 [1908].

⁴⁾ Auch dieses Salz bleibt also an Farbintensität noch weit zurück hinter einem Farbstoff wie Fuchsin, das auch noch in Pulverform den komplementären Metallglanz erkennen läßt.

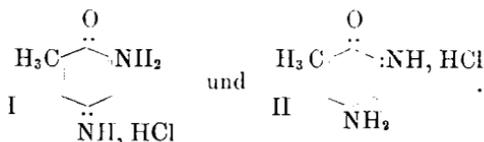
Auf dem Uhrglas zerrieben, zeigt es grünen Metallglanz und ist in der Durchsicht violettrot. Wie die Elementaranalyse und die leichte Umwandlung dieses dunklen Chlorhydrats in das helle Nitrat ergeben haben, besteht zwischen diesen beiden kein anderer Unterschied der Zusammensetzung als der, daß das eine ein Mononitrat, das andre ein Monochlorhydrat ist. Es läßt sich aber nicht bezweifeln, daß die Anwesenheit von Salzsäure oder von Salpetersäure die letzte Ursache eines so bedeutenden Farbunterschiedes nicht sein kann, sondern es existieren zwei Modifikationen des roten Körpers, wobei die Bildung des hellen durch Salpetersäure, die Bildung des dunklen durch Salzsäure begünstigt wird.

In wäßriger Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen: Nitrat und Chlorhydrat bilden optisch identische Lösungen.

Die helle Modifikation ist gleichfalls befähigt, ein Chlorhydrat zu bilden. Dieses krystallisiert bei -10° bis -20° in Form langer, dünner Prismen ohne Metallglanz aus. Es läßt sich auf gekühlter Nutsche absaugen, verwandelt sich aber im Exsiccator bald in die dunkle Modifikation. In Suspension läßt sich die Umwandlung unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen. Man sieht anfangs nur die langen, dünnen, hellroten Prismen in der roten Lösung. Nach einiger Zeit erscheinen hier und da dunkle Punkte, welche rasch größer werden; um diese dunklen Krystalle bilden sich helle Höfe; die hellen Krystalle, welche sich im Bereich dieser Höfe befinden, beginnen alsbald zu schwinden, während die entfernteren Prismen noch geraume Zeit ihre scharfen Konturen behalten. Erst nach längerer Zeit sieht man nur noch die großen dunklen Platten.

Analyse und Titration lassen keinen Unterschied zwischen dem im Exsiccator umgewandelten Chlorhydrat und dem dunkel auskrystallisierten erkennen. Durch Lösen und Ausfällen in der Kälte erhält man aus der dunklen Modifikation wieder die helle labile Form.

Wir haben es also jedenfalls mit einem neuen Fall von Isomerie zu tun. In der Tat können wir für das chinoiden Salz zwei mögliche Konstitutionsformeln aufstellen:



Da allgemein *o*-chinoiden Körpern eine tiefere Farbe zukommt, als den entsprechenden *p*-chinoiden, so könnte der hellen Salzreihe die

Formel I, der dunkeln die Formel II zukommen. Andererseits könnte man auch Isomerie im Sinne der von Willstätter und Müller¹⁾ gegebenen Formeln für das rote und das farblose *o*-Chinon annehmen.

Helles chinoides Nitrat aus Diamido-kresol (Darstellung).

Man löst 1 g Diamidokresol-*bis*-chlorhydrat in 4 ccm Wasser, versetzt mit 16 ccm gesättigter Salpeterlösung, kühlt in einer Kältemischung ab und fügt 5 ccm Eisenchloridlösung (4-*n*. Oxydationslösung) zu. Nach ca. einer Stunde wird abgesaugt, mit einer bei -15° gesättigten Salpeterlösung und dann mit etwas Eiswasser gewaschen und im Exsiccator zur Konstanz getrocknet. Ausbeute z. B. 0.67 g. Das Präparat ist einige Tage haltbar.

0.1767 g Subst.: 0.2731 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1644 g Subst.: 32.17 ccm N (21.5° , 724.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 42.19, H 4.55, N 21.11.

Gef. » 42.14, » 4.87, » 21.05.

Helles und dunkles chinoides Chlorhydrat aus Diamido-kresol (Darstellung).

Zur Darstellung der hellen Modifikation löst man 2.1 g Diamidokresol-*bis*-chlorhydrat in 6 ccm Wasser, fügt 30 ccm einer gesättigten Chlornatriumlösung zu, kühlt auf -15° ab, fügt erst dann 6 ccm der gekühlten Eisenchloridlösung zu und kühlt weiter. Dann reibt man, ohne das Gefäß aus der Kältemischung zu entfernen, die Wände kräftig, bis die Krystallisation beginnt. Diese ist nach einer Stunde vollständig, und nun wird auf gekühlter Nutsche abgesaugt, mit gesättigter Chlornatriumlösung von -20° und mit wenig Eiswasser gewaschen. Beim Trocknen, auch bei -15° , verwandelt sich das Salz in die dunkle Modifikation.

Zur direkten Darstellung der dunklen Modifikation arbeitet man etwas konzentrierter und kühlt erst nach Beginn der Krystallisation. Ausbeute bis 77 % der Theorie.

Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Haltbarkeit einige Wochen.

Zur präparativen Reduktion wurden 0.225 g des chinoiden Salzes mit SnCl_2 behandelt, entzinnt und im Vakuum eingedampft. Es blieben 0.211 g Diamidokresol-*bis*-chlorhydrat zurück, welche auf verschiedene Weise mit der Ausgangsbasis identifiziert wurden.

0.2080 g Subst.: 0.3695 g CO_2 , 0.1012 g H_2O . — 0.1918 g Subst.: 28.95 ccm N (21.5° , 724 mm). — 0.1326 g Subst.: 0.1024 g AgCl .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. C 48.68, H 5.26, N 16.24, Cl 20.55.

Gef. » 48.45, » 5.44, » 16.22, » 20.48.

Titrimetrische Reduktion vom Rot aus Diamido-kresol.

Verfahren von Knecht mit TiCl_3 . Es läßt sich nach 2 verschiedenen Modifikationen arbeiten:

¹⁾ Willstätter und Müller, diese Berichte **41**, 2580 [1908].

I. Man löst die Substanz (ca. 0.05 g des Chlorids) in ca. 50 cem Wasser, fügt ca. 0.5 g Weinsäure zu und titriert mit $\frac{1}{25}$ -n. $TiCl_3$ -Lösung bis zur Entfärbung, wozu ein kleiner Überschuß des Reduktionsmittels nötig ist. Dann wird mit einigen Tropfen KCN-S-Lösung versetzt und mit $\frac{1}{25}$ -n. Eisenalaunlösung zurücktitriert. Die Weinsäure wirkt erstens katalytisch (vgl. die folgende Abhandlung), und zweitens hindert sie, daß die Eisenlösung den Farbstoff von neuem bildet. Die Rhodanreaktion wird durch Weinsäure nicht beeinträchtigt.

II. Man fügt statt Weinsäure ca. 1 cem Flußsäure zu. Diese wirkt so energisch katalytisch, daß eine Rücktitration fast nicht mehr nötig ist. Damit die vorhandene Flußsäure die Rhodanreaktion nicht verhindert, braucht man dann zum Rücktitrieren bedeutend mehr KCN S und muß außerdem noch einige cem konzentrierte Salzsäure zufügen¹⁾. Der Umschlag ist beim Rücktitrieren äußerst scharf.

Gefundenes Wasserstoffäquivalent bei 11 Titrationen:

85.2, 90.5, 86.6, 85.0, 88.0, 80.0, 81.0, 81.6, 90.0, 100.0, 92.0.

Mittel: 87.3: ber. 86.3.

Auffälligerweise erträgt dieses Salz kurze Behandlung mit Ammoniak oder mit 65-prozentiger Schwefelsäure verhältnismäßig gut: Wird eine gewogene Substanzmenge mit diesen Lösungen behandelt und dann wie gewohnt titriert, so beobachtet man nur eine unwesentliche Abnahme des Oxydationswertes.

Anhang.

Die *meri*-chinoiden Farbstoffe in zwei Modifikationen.

Beim Studium der *meri*-chinoiden Farbsalze fällt dem Beobachter der Mangel an Gesetzmäßigkeit der Farbe dieser Salze auf: Phenylendiamin gibt mit Eisenchlorid eine grüne, Dimethylphenylendiamin eine rote, Tetramethylphenylendiamin eine blaue Färbung. Ohne Analogie steht auch der Fall da, daß das Wurstersche Rot in Substanz bei durchfallendem Licht ein grüner Körper ist. Mit folgender Annahme läßt sich die ganze Frage von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachten: Die *meri*-chinoiden Salze existieren in einer grünen und in einer je nach dem Gehalt an Methylgruppen violettroten bis blauen Modifikation:

Phenylendiamin gibt ein sowohl in Substanz als in Lösung grünes Farbsalz (das Spektrum weist einen schmalen grünen Streifen auf ($\lambda = 567$ bis $\lambda = 514$) und ist im Blau und im Rot ganz schwarz). Dimethylphenylendiamin gibt ein in Substanz grünes Farbsalz mit rotem Glanz; in Lösung kannte man bis jetzt nur die rote Modifikation. Tetramethylphenylendiamin gibt ein sowohl in Lösung als in Substanz der violetten Modifikation angehörendes Farbsalz.

¹⁾ Jackson, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 718 [1895].

Es ist mir nun gelungen, spektroskopisch nachzuweisen, daß das Wurstersche Rot auch in Lösung die grüne Modifikation enthalten kann:

Wurstersches Rot in Verdünnungen von 1:10000 läßt bei einer Schichtdicke von 10 cm noch einen roten Streifen durch ($\lambda = 681$ bis $\lambda = 645$).

Bei einer Verdünnung von 1:1000 und einer Schichtdicke von 1 cm fand ich nun zu meiner großen Überraschung nicht mehr das gleiche Spektrum, sondern beobachtete vollkommene Dunkelheit. Diese vollkommene Absorption im Rot ist erklärlich, sobald nur ein Bruchteil der Substanz sich in der grünen Modifikation befindet, welche ja die roten Strahlen ganz absorbiert. Es ist also hier bei einem und demselben Körper auch in Lösung die Existenz einer roten und einer grünen Modifikation nachweisbar. Auf diese Tatsache ist auch die Beobachtung zurückzuführen, daß das Wurstersche Rot in konzentrierter Lösung mehr bläulich ist¹⁾. Bei weiterer Verdünnung nimmt die Farbintensität ganz normal ab, da bekanntlich keine Dissoziation in die Komponenten eintritt.

Es sei hier noch erwähnt, daß das *meri*-chinoide Tetrabenzidinpentachromat (*meri* = $\frac{1}{4}$)²⁾ erst violett ausfällt und blauen Metallglanz zeigt. Dies ist die labile Form. Beim Verreiben verwandelt sich das Salz in eine blaue Modifikation mit rotem Metallglanz.

631. Jean Piccard: Über eine Reaktion auf mehrwertige Säuren und über eine neue Reaktion auf Titan.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingegangen am 2. Okt. 1909; mitgeteilt in der Sitzung v. Hrn. F. Weigert.)

I. Eine Reaktion auf mehrwertige Säuren.

Für die titrimetrische Reduktion organischer Körper hat E. Knecht das Titantrichlorid eingeführt. Gleichzeitig empfahl er, eine größere Menge Seignettsalz der Lösung zuzufügen, da die Reduktion bei vielen Farbstoffen in weinsaurer Lösung viel besser vor sich gehe. Bei den Arbeiten über *meri*-Chinonimine haben Willstätter und Piccard häufig das Verfahren von Knecht verwendet. Es war mir dabei aufgefallen, daß sich das Seignettsalz nicht durch Natriumacetat ersetzen läßt, daß aber das Zufügen einer geringen Menge Weinsäure

¹⁾ Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 1458 [1908].

²⁾ Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 3245 [1908].