

den braunen Flocken abfiltriert, diese zur Entfernung anhaftenden Öles rasch mit wenig Alkohol gewaschen und der Rückstand mit Ätzkali verschmolzen, so erhält man Violanthron. Diese Reaktion ist charakteristisch für den Nachweis von *Benzanthron*¹⁾.

219. Walter Madelung: Über *holo-* und *meri-chinoide* Salze des Benzidins. Erwiderung auf die Entgegnung des Hrn. Piccard.

(Eingegangen am 17. Mai 1911.)

Hr. Piccard versucht in einer in diesen Berichten erschienenen Entgegnung²⁾ den von mir kürzlich in einer Mitteilung dieser Berichte³⁾ gebrachten Nachweis der Existenzfähigkeit stark gefärbter *holo-chinoide* Imoniumsalze des Benzidins als unhaltbar darzustellen.

Ich kann mir die Ausführungen Piccards nur aus einer zu flüchtigen Lektüre meiner Mitteilung erklären, denn tatsächlich ist alles, was ich zur Widerlegung seiner Einwände derselben anführen muß, schon in dieser enthalten.

Hr. Piccard wirft mir zunächst vor, ich hätte übersehen, daß das zur Oxydation angewandte Brom nicht nur oxydierend, sondern auch substituierend wirke. Die Annahme des Eintretens von Substitution ist nun a priori durchaus naheliegend. So erklären z. B. auch Roesler und Glasmann⁴⁾ ihre von mir erwähnten Befunde mit einer Substitution durch Jod. Ein Übersehen dieser Möglichkeit war also in meinem Falle wohl ausgeschlossen. Tatsächlich findet eben bei Zimmertemperatur unter den von mir angegebenen Bedingungen — neutrale Reaktion der wäßrigen Lösung bezw. Suspension — in keinem Falle Substitution statt, worauf ich glaube deutlich genug hingewiesen zu haben, denn auf diesem Umstande beruht ja gerade die von mir hervorgehobene Anwendbarkeit der Reaktion für analytische Zwecke. Wenn man z. B. zu einer Suspension des Bromids Jodkalium und dann Salzsäure hinzufügt, so wird eine der vorher zur Bildung des Niederschlages angewandten Menge Brom äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, woraus hervorgeht, daß das Brom nicht substituiert haben kann.

Piccards Methode der Titration mit Zinnchlorür bis zum Verschwinden der blauen Farbe kann ich schon wegen der dabei erfolgenden Bildung freier Säure nicht als brauchbar anerkennen. Vermutlich hätte Piccard mit den meinigen übereinstimmende Resultate erhalten, wenn er sich nicht mit dem Verschwinden der blauen Farbe begnügt hätte, sondern den Oxydationswert festgestellt hätte.

¹⁾ Bally, B. 38, 194 [1905].

²⁾ B. 44, 959 [1911].

³⁾ B. 44, 626 [1911].

⁴⁾ Ch. Z. 1903, 986.

Ferner übersieht Piccard, daß ich mich für meine Beweisführung nicht so sehr auf das Verhalten des Broms als auf das des Jods gegenüber Benzidinlösungen stütze. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß keine Substitution eintritt, geht aus den schon von Roesler und Glasmann¹⁾ ausgeführten Bestimmungen, deren Richtigkeit ich bestätigen kann, wohl unzweifelhaft hervor, daß durch zwei Atome Jod das Benzidin bis zum *holo*-chinoiden Jodid oxydiert wird, welches dann durch überschüssiges Jod weder weiter oxydiert, noch substituiert wird. Da für die Fällung eines *meri*-chinoiden Jodids bei Überschuß von Benzidin nur die Hälfte des zur vollständigen Oxydation benötigten Jods, also ein Atom, verbraucht wird, so folgt daraus, daß in diesem Falle das halbchinoiden Jodid, das Analogon der von Schlenk beschriebenen Chloride, gebildet wird.

Die chinoiden Imoniumbromide des Benzidins ist man wohl berechtigt, auf Grund der gleichen Bildungsweise und des gleichen Verhaltens gegenüber Jodwasserstoff als Analoga der Jodide aufzufassen. Der angeführte Versuch sollte daher nicht erst die *holo*-chinoiden Natur des aus Analogiegründen als solches angesprochenen Bromids beweisen. Es sollte vielmehr gezeigt werden, daß bei Vermehrung des Oxydationsmittels ein kontinuierlicher Übergang vom halbchinoiden zum stärker gefärbten *holo*-chinoiden Bromid und über dieses hinaus zum minder stark gefärbten, nicht mehr als Farbsalz auffassbaren Imidbromid besteht, ein Vorgang, der als solcher vollkommen reversibel ist.

Die von Piccard zum Schluß angegebenen Titrationsversuche bestätigen nach meiner Auffassung nur die schon bekannte Unbeständigkeit der Lösungen, besonders der sauren Lösungen, des chinoiden Benzidins. Die nur essigsaure Mutterlauge des von Willstätter und Piccard beschriebenen *meri*-chinoiden Chromates entfärbt sich z. B. binnen weniger Minuten. In stärker mineralaurer Lösung sind die blauen Imoniumsalze aber überhaupt nicht existenzfähig.

Als Gegenbeispiele bringe ich folgende Titrations bei denen die Forderung des direkten Nachweises der Anlagerung zweier Atome Halogen ohne Eintreten von Substitution oder Entfärbung auch für das *holo*-chinoiden Bromid erfüllt wird: 50 ccm einer annähernd neutralen $\frac{1}{1000}$ -n. Benzidinlösung werden mit einer hinreichenden Menge Bromkalium versetzt und eine $\frac{1}{100}$ -n. Bromlösung tropfenweise unter Schütteln hinzugefügt. Der zunächst ausfallende blaue Körper vermehrt sich, bis nach Zugabe von 5 ccm Bromlösung die klare und farblose Mutterlauge durch weiteres Brom nicht mehr gefärbt wird. Durch weitere 5 ccm wird der Niederschlag immer dunkler gefärbt und hat zum Schluß beinahe schwarze Farbe. Es sei hierzu allerdings bemerkt, daß der Niederschlag unter Umständen schließlich eine mehr braunstichige Nuance annimmt, was vielleicht darauf beruht, daß z. T. das Imidbromid gebildet wird. Entfärbung oder Gelbfärbung ist aber nicht zu beobachten. Bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Bromkalium wird durch die

¹⁾ Vergl. Fußnote 4, S. 1674.

Mutterlauge aus Jodwasserstoff Jod nur spureweise in Freiheit gesetzt. Es werden jetzt noch weitere 5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Bromlösung dazugegeben und nach dem Versetzen mit Jodkalium und Salzsäure das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert. Der Thiosulfat-Verbrauch beträgt 15 ccm. Daraus folgt, daß selbst dann, wenn erheblich mehr Brom angewandt wird, als zur Bildung des *holo*-chinoiden Bromids nötig ist, keine Substitution von Brom eintritt.

Ich glaube, meine Beweise für die Möglichkeit intensiver Farbe der *holo*-chinoiden Benzidinsalze auch fernerhin für stichhaltig ansehen zu können.

Charlottenburg, Mai 1911.

220. M. A. Rakusin: Bemerkung zur Abhandlung von Hans Friedenthal: »Über quantitative chemische Analyse von Gemengen mit Verwendung der Differenzen im spezifischen Gewicht«¹⁾.

(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

Zu obiger Abhandlung gestatte ich mir folgende ergänzende Bemerkung zu machen. Die Zentrifugiermethode, der sich Hr. Friedenthal bedient, ruft schon bei einer Tourenzahl von ca. 3000 Touren in der Minute ganz beträchtliche Änderungen in den optischen und anderen Eigenschaften von Erdölen hervor, die bekanntlich, wie alle Öle überhaupt, zu den Pseudolösungen, kolloidalen Lösungen usw. gehören. Ich habe die entsprechenden Versuche bereits 1908²⁾ zum Abschluß gebracht, und zwar, nachdem ich die Möglichkeit des Entweichens flüchtiger Bestandteile durch Vergießen der Zentrifugierröhrchen mit Kollodium beseitigt hatte. Das spezifische Gewicht sank um 0.002–0.003, während die Carbonisationskonstante um etwa 30% stieg. — Schon aus der Differenz des spezifischen Gewichts läßt sich die Änderung des Gehaltes an Carbonisationsprodukten berechnen. — Die erzielten Resultate gaben mir genügende Begründung, die Zentrifugalkraft als geometrischen Faktor der Erdöl-Bildung heranzuziehen. Zuletzt sei bemerkt, daß ein deutscher Bericht über die Arbeit sich unter der Presse befindet.

¹⁾ B. 44, 904–908 [1911]. ²⁾ *Z.* 1908, 1583–1588.