

Lösungen nicht ausschließlich dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden kann; auch freie Nickelcyanwasserstoffsäure, die wie oben erwähnt, stets in kleinen Mengen auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in den Lösungen vorhanden ist, entfärbt Permanganatlösung sehr rasch im Gegensatz zu freier Blausäure, die gegen Permanganat verhältnismäßig sehr beständig ist. Durch die Gegenwart von Titan wird die Oxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure noch erheblich beschleunigt, während der Blausäure gegenüber ein solcher katalytischer Einfluß des Titans nicht bemerkbar wird.

Es besteht nach dem Mitgeteilten also kein Grund, eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Nickelsuperoxyd anzunehmen und damit dem Nickelsuperoxyd eine Sonderstellung unter den unechten Superoxyden einzuräumen. Damit ist aber der von Tanatar vertretenen Ansicht über die Konstitution der echten und unechten Superoxyde die wichtigste experimentelle Grundlage entzogen, dagegen die fundamentale Verschiedenheit des gewöhnlichen schwarzen Nickelsuperoxyds von der von Pellini und Meneghini dargestellten Verbindung sichergestellt. Die interessante Tatsache, daß von dem Nickel zwei isomere Oxyde im Sinne der obigen Formelbilder existieren können, erscheint von dieser Seite her also experimentell wohl begründet, dagegen wird es zur endgültigen Entscheidung der Frage noch einer Prüfung des bereits von Tanatar erhobenen Einwandes bedürfen, daß das von P. u. M. erhaltene Produkt möglicherweise nicht ein echtes Salz des Wasserstoffsuperoxydes, sondern eine Molekularverbindung desselben mit Nickelhydroxydul darstellt.

332. Arthur George Green und Salomon Wolff: Anilinschwarz und seine Zwischenkörper.

(Eingegangen am 17. Juli 1911.)

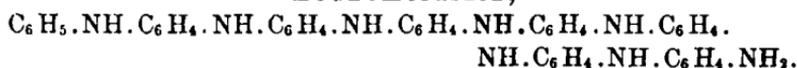
Wie in einer früheren Veröffentlichung über dieses Thema von Green und Woodhead¹⁾ bereits gezeigt worden ist, sind die primären Oxydationsprodukte des Anilins eine Reihe chinoider Abkömmlinge der farblosen Base Leukemeraldin; mit dieser Annahme schließen sich diese Autoren gewissermaßen Willstätters Ansichten an²⁾.

¹⁾ Green und Woodhead, Soc. 97, 2388 [1910].

²⁾ Natürlich muß meine 1908 auf den damaligen Kenntnissen basierte Annahme einer dreikernigen Struktur für Emeraldin und Nigranilin wegfallen und der durch spätere Versuche festgestellten achtkernigen Konstitution von Willstätter entsprechend angepaßt werden.

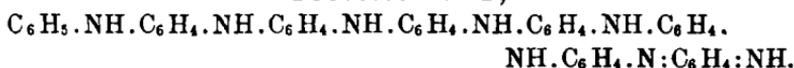
Diese primären Produkte sind wechselseitig leicht in einander überführbar durch Oxydation oder Reduktion, und die bei der quantitativen Bestimmung des bei diesen Operationen verbrauchten Sauerstoffs oder Wasserstoffs erhaltenen Resultate unterstützen die Annahme einer achtkernigen Struktur (angenommen eine offene Kette) und stellen die folgenden Konstitutionsformeln für die einzelnen Verbindungen fest:

Leukemeraldin,



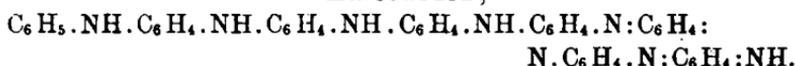
Farblose amorphe Base. Beinahe unlöslich in allen Lösungsmitteln. Hoher Schmelzpunkt.

Protomeraldin,



Blaue Base, welche gelbgrüne Salze bildet. Löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit grasgrüner Farbe.

Emeraldin,



Violettblaue Base, bildet grüne Salze¹⁾. Löslich in Pyridin mit hellblauer Farbe und in 80-prozentiger Essigsäure mit reingrüner Farbe. Die Salze sind beständig aber die Base, wird langsam an der Luft zur Nigranilinbase oxydiert.

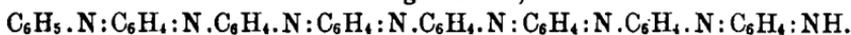
Nigranilin,



Blaue Base, gibt blaue Salze. Löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit rein blauer Farbe. Die Salze sind unbeständig und verändern sich leicht zu Salzen des Emeraldins, wobei gleichzeitig Chinon entsteht. Die Base ist beständig.

¹⁾ Durch den Gebrauch des Namens »Emeraldin« für das durch Polymerisation des Chinon-phenyldiimids entstandene Imid $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$ ist eine beträchtliche Verwirrung entstanden. Dieser Körper wurde von Caro, Nietzki, Nover und auch von Willstätter und Moore (siehe auch Willstätter und Dorogi, B. 42, 4123 [1909]) irrtümlicherweise für das wahre Emeraldin angesprochen. Es sollte der Name »Emeraldin« für die zuerst von Calvert, Cliff und Lowe auf der Faser hergestellte Verbindung erhalten bleiben, während Willstätter und Dorogis Vorschlag dieses Produkt »Dreifach-chinoides Anilinschwarz« zu nennen, nicht zulässig ist, weil die reine Verbindung weder dreifach-chinoid noch schwarz ist.

Pernigranilin,



Purpurne Base, bildet purpurne Salze. Löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit violetter Farbe. Die Base und deren Salze sind sehr unbeständig und gehen leicht in die niedrigeren chinoiden Stufen über, wobei gleichzeitig Zersetzungsprodukte entstehen.

Es muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß man aber keines von den vier obengenannten Oxydationsprodukten des Anilins richtig als »Anilinschwarz« bezeichnen kann, obwohl die von früheren Autoren (Müller, Nietzki, Guyard, Kayser usw.) in Substanz dargestellten »Anilinschwarze« höchst wahrscheinlich hauptsächlich aus einer Mischung von Emeraldin resp. Nigranilin mit verschiedenen Mengen der weiteren Kondensationsprodukte bestehen. In Wirklichkeit sind diese »Schwarze« nicht identisch mit dem wahren, auf der Faser hergestellten Anilinschwarz, welches hauptsächlich aus dem »Unvergrünlichen Schwarz« besteht. Bei der Reduktion des letzteren entsteht nicht das obengenannte Leukemeraldin, sondern ein Leukoschwarz, welches leicht durch Luft zum ursprünglichen Farbstoff zurückoxydiert wird. Die Bildungsbedingungen auf der Faser und die Eigenschaften des aufgefärbten Farbstoffs bestätigen die von Green 1908 vertretene Ansicht, daß das echte Anilinschwarz ein bei der Kondensation des Anilins mit den vorhergenannten primären Oxydationsprodukten des Anilins entstandenes Azin oder eine Azoniumverbindung ist. Wir hoffen, in einer späteren Veröffentlichung den weiteren Nachweis zur Bestätigung dieser Schlußfolgerung zu führen.

Die obigen Ansichten stehen in gewissem Widerspruch zu den Resultaten, welche Willstätter und seine Schüler in ihren wertvollen Untersuchungen über dieses Thema erhalten haben. Willstätter und Dorogi¹⁾ bezeichnen die Produkte, welche sie »Dreifach-chinoides Schwarz« und »Vierfach-chinoides Schwarz« nennen, mit denselben Formeln, wie sie Green und Woodhead für das Nigranilin bzw. Pernigranilin aufgestellt haben, obwohl die erstgenannten Autoren ihr »Dreifach-chinoides Schwarz« als im wesentlichen identisch mit dem Emeraldin zu betrachten scheinen. Ferner betrachten sie alle »Anilinschwarze« als chinoiden Oxydationsstufen des nur *para*-Bindungen enthaltenden Leukemeraldins (oder dessen Sauerstoff-Analogen), eine Schlußfolgerung, welcher das Verhalten dieser Körper bei der Reduktion entgegensteht.

Die Produkte, welche von Willstätter und Dorogi mit diesen Namen und Formeln bezeichnet werden, sind bei der Oxydation des

¹⁾ Willstätter und Dorogi, B. 42, 2147, 4118 [1909].

Anilins unter wesentlich ähnlichen Bedingungen entstanden, wie das Emeraldin und Nigranilin von Green und Woodhead, mit dem Unterschiede, daß die Produkte der erstgenannten Autoren später einer längeren Behandlung mit Säuren zwecks Entfernung mineralischer Bestandteile unterzogen werden. Es war, abgesehen von dieser nachträglichen Behandlung, zu erwarten, daß diese Produkte, der Bildungsweise nach, identisch mit Emeraldin und Nigranilin und deshalb zweifach- bzw. dreifach-chinoid sein würden. Die hohe (drei- und vierfach-chinoide) Oxydationsstufe, die Willstätter und Dorogi für ihre Präparate gefunden haben, steht auch der von Green und Woodhead gefundenen Tatsache entgegen, daß unter dem Einfluß verdünnter Säuren die höheren chinoiden Stufen leicht in die niedriger chinoiden Verbindungen übergehen.

Nach einer Untersuchung von sechs, genau nach der Vorschrift von Willstätter und Dorogi dargestellten Anilinschwarzen, gelangten Green und Woodhead zu dem auch von uns bestätigten Schluß, daß diese Präparate keine einheitlichen Körper sind, sondern aus Mischungen des Emeraldins mit Polymerisations- oder Zersetzungsprodukten bestehen. Beim Behandeln mit 80-prozentiger Essigsäure löste sich das Emeraldin, während das unlösliche Polymerisationsprodukt zurückblieb. Letzteres, welches in einer Menge von 20--50% vorhanden und zweifellos durch die nachträgliche Säurebehandlung entstanden war, steht wahrscheinlich in keinem Verhältnis zum wirklichen »Anilinschwarz«.

Andererseits sind die von Willstätter und Dorogi vertretenen Ansichten durch eine Reihe von analytischen Resultaten in einer späteren Veröffentlichung von Willstätter und Cramer¹⁾ anscheinend bestätigt werden. Die letztgenannten Autoren haben eine neue Methode der quantitativen Bestimmung von chinoiden Gruppen mittels Phenylhydrazin und Messung des dabei entbundenen Stickstoffs ausgearbeitet. Bei der Anwendung dieser interessanten Methode auf die obengenannten »Anilinschwarze« stimmen die von ihnen erhaltenen Resultate mit den Formeln von Willstätter und Dorogi überein.

In Rücksicht auf die den unseren widersprechende Natur dieser Ergebnisse schien es uns nötig, diese Frage einer weiteren Prüfung zu unterziehen, und insbesondere die Grenzen der Anwendbarkeit der Phenylhydrazin-Methode festzustellen und zu prüfen, ob diese letztere bei der Anwendung auf Emeraldin und Nigranilin zu Resultaten führen würde, die mit den nach der Titantrichlorid-Methode erhaltenen übereinstimmen.

¹⁾ Willstätter und Cramer, B. 43, 2976 [1910].

An erster Stelle haben wir die Methode mit einer Reihe von einfachen Chinonen durchgeführt. Die Resultate zeigten, daß mit solchen Chinonen oder Chinonimiden, welche bei einer niedrigen Temperatur (90° oder darunter) reduzierbar sind, gute oder annähernde Resultate zu erhalten sind, aber daß bei höheren Temperaturen die Resultate ungenau oder völlig wertlos werden wegen der Tatsache, daß in vielen Fällen die Selbstzersetzung des Phenylhydrazins schon bei ca. 100° anfängt und durch eine weitere Temperatursteigerung erheblich beschleunigt wird.

Deshalb ist nach unseren Beobachtungen diese Methode nur dann anwendbar, wenn die Leukoverbindung bei einer nicht 80—90° übersteigenden Temperatur gebildet wird. Zum Beispiel erhielten wir gute Resultate mit Phenanthrenchinon, Barsilowski's Imid,



und dessen niedrigen Homologen, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(:\text{N}.\text{C}_7\text{H}_7)(:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)$. Wir haben definitiv festgestellt, daß, im Gegensatz zur Ansicht von Willstätter und Cramer, primäre Oxydationsprodukte des Anilins (wie Emeraldin und Nigranilin) bei Temperaturen bedeutend unter 80—90° vollständig zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduziert werden, so daß, wenn diese Grenzen nicht überschritten werden, die Methode mit gutem Erfolge auf die in Frage kommenden Verbindungen anwendbar sein sollte. Sobald aber die Temperatur erhöht wird, kann man nochmals weitere Mengen Stickstoff erhalten, obwohl das reduzierte Produkt keine weitere Änderung erfährt; die Gasentwicklung wird sogar beinahe kontinuierlich, so lange noch Phenylhydrazin da ist.

Wir halten uns deshalb für berechtigt anzunehmen, daß diese Stickstoffentwicklung nicht von einer weiteren Reduktion von chinoiden Gruppen herrührt, wie Willstätter und Cramer annehmen, sondern der Autoreduktion des Phenylhydrazins nach folgender Gleichung zuzuschreiben ist:



Diese Zersetzung, die zuerst von Walter¹⁾ beobachtet wurde, ist neulich von Chattaway und Alderidge²⁾ weiter untersucht worden, während Struther³⁾ gezeigt hat, daß diese Reaktion durch kleine Mengen gewisser Substanzen wie Kupferchlorür oder Kobaltcyanid erheblich beschleunigt wird.

Wir hegen die Meinung, daß die von Willstätter und Cramer bei 100° und 150° gesammelten Gasmengen von dieser Selbstzer-

¹⁾ J. pr. [2] 53, 471 [1896].

²⁾ Soc. 99, 404 [1911].

³⁾ P. Ch. S. 21, 95 [1905].

setzung herrühren und nicht von einer Reduktion gewisser chinoider Gruppen, welche, wie diese Autoren annehmen, bei einer niedrigeren Temperatur unreduziert bleiben.

Die Versuche, welche wir mit drei nach der Willstätter und Dorogischen Vorschrift dargestellten Präparaten durchgeführt haben, nämlich »Bichromat-Schwarz«, »vierfach-chinoides Chloratschwarz« und das durch Luftoxydation bei Gegenwart von *p*-Phenylendiamin erzeugte Schwarz (das sogenannte »Greensche Schwarz«) zeigten alle, daß bei Temperaturen über 80—90° eine konstante Stickstoffentwicklung stattfindet, welche gewöhnlich nach 40 oder 50 Minuten weit mehr Gas liefert, als für irgend eine mögliche Formel berechnet ist.

Bei dem sogenannten »Greenschen Schwarz« war diese Gasentwicklung besonders heftig und fand bei einer niedrigeren Temperatur statt, wahrscheinlich wegen katalytischer Beschleunigung der Selbstzersetzung durch Spuren von Kupfer (eine auch von Willstätter und Cramer beobachtete Tatsache).

Bei der Anwendung der Phenylhydrazin-Methode auf unser Emeraldin und Nigranilin erhielten wir bei 80—90° Resultate, welche sehr gut mit den früher von Green und Woodhead für diese Körper aufgestellten Formeln übereinstimmten; aber durch allmähliche Erhöhung der Temperatur bis 150° fand eine weitere Stickstoffentwicklung statt, welche nicht aufhörte und nach 70 Minuten ca. das Dreifache des bei 80—90° erhaltenen Volumens betrug.

Willstätter und Cramer nehmen an, daß die Selbstreduktion des Phenylhydrazins unter 150—200° unbedeutend ist, und haben für ihre Versuche Temperaturen bis zu 150° benutzt. Nach den oben angeführten Tatsachen erscheint es aber sicher, daß hierauf bezogene Schlußfolgerungen unhaltbar sind.

Andererseits stehen die von uns gefundenen Stickstoffzahlen bei Anwendung der Willstätter und Dorogischen »Schwarze« bei 80—90° in Übereinstimmung mit der früher gemachten Annahme, daß die Produkte hauptsächlich aus einer Mischung von Emeraldin und durch die Säurebehandlung entstandener Polymerisationsprodukte bestehen.

Um diese Ansicht weiter zu bestätigen, haben wir ein »Bichromat-schwarz« genau nach der Willstätter und Dorogischen Vorschrift hergestellt, aber ohne nachträgliche Säurebehandlung. Dieses Produkt war ganz verschieden von dem, welches einer Säurebehandlung unterworfen wurde und zeigte sich völlig identisch mit dem nach der Methode von Green und Woodhead dargestellten Emeraldin.

Die freie Base war ein dunkelblaues Pulver, welches grüne Salze bildet. Es löste sich in Pyridin mit hellblauer Farbe und war völlig

löslich in 80-prozentiger Essigsäure zu einer grünen Lösung. Die einzige Verunreinigung bestand aus einer kleinen Beimischung von Chromhydroxyd. Durch die quantitative Reduktion mit Phenylhydrazin bei 80—90° wurde es in farbloses Leukemeraldin übergeführt, während das Volumen des entbundenen Stickstoffs dem der zweifach-chinoiden Formel entsprach.

Wir sind deshalb der Meinung, daß die »Anilinschwarze« von Willstätter und Dorogi, ob man sie als »dreifach« oder als »vierfach-chinoid« bezeichnet, insofern, als sie dem früher erwähnten »Reinigungsverfahren« unterworfen waren, tatsächlich nichts anderes sind als Mischungen von Emeraldin mit Polymerisations- oder Zersetzungsprodukten, auf welche letztere Bestandteile ihre Eigenschaften teilweise zurückzuführen sind. Die ursprünglichen Oxydationsprodukte (vor der Säurebehandlung) sind Emeraldin und Nigraulin.

Wir haben bis jetzt die »hydrolysierten Schwarze« dieser Autoren nicht untersucht, aber der Darstellungsweise dieser Körper gemäß scheint es wohl möglich, daß sie auch nur Mischungen von Emeraldin (oder dessen Sauerstoffhomologon $C_{48}H_{37}ON_7$) mit Polymerisationsprodukten sind, und daß der größere Reduktionswiderstand auf der Anwesenheit eines Übergewichts an diesen letzteren zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil.

Die Reduktionen wurden nach der von Willstätter und Cramer angegebenen Vorschrift ausgeführt, mit dem Unterschiede, daß wir im geschlossenen Gefäß mit der Phenylhydrazinbase¹⁾ statt des Phenylhydrazincarbamats reduziert haben. Für jeden Versuch wurden davon ca. 2—3 ccm verwendet.

Diese wurden durch einen in der Seite des Reaktionsgefäßes eingeschmolzenen Tropftrichter zugelassen. Die Reduktionstemperatur stieg nicht über 80—90°. In einigen Fällen haben wir Xylol verwendet, um die Reaktion etwas zu mäßigen.

Emeraldin.

Dies wurde nach der Methode von Green und Woodhead durch Oxydation des Anilins mit chlorsaurem Natrium bei Gegenwart von Vanadinchlorid dargestellt.

Es wurde gefunden, daß das Produkt dieser Reaktion aus reinem Emeraldin besteht und nicht, wie die eben genannten Autoren be-

¹⁾ Weil die Operation in einer Atmosphäre von Kohlensäure durchgeführt wird, ist es gleichgültig, ob man das Carbonat des Phenylhydrazins oder die freie Base verwendet.

haupteten, aus einer Mischung von Emeraldin und Nigranilin. Diese Annahme entstand wohl durch die Tatsache, daß die Emeraldinbase beim Trocknen an der Luft leicht zum Nigranilin oxydiert wird, so daß das Produkt, welches sich zuerst mit reingrüner Farbe in 80-prozentiger Essigsäure löst, nach 2 oder 3 Tagen mit hellblauer Farbe aufgenommen wird. Es ist deshalb notwendig, während des Trocknens die Luft sorgfältig auszuschließen und das Produkt in einem gut geschlossenen Gefäß aufzubewahren.

Es wurde die Base im gepreßten Zustand mit einem Wassergehalt von 57 % (Probe A) und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator (Probe B) der Analyse unterzogen. Wasserbestimmungen wurden zu gleicher Zeit ausgeführt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther ausgewaschen und getrocknet und stellte dann ein fast farbloses, aus Leukemeraldin bestehendes Pulver dar.

Substanz	Angewandt g	Volumen des Stickstoffs ccm	Temp. °	Bar. mm	Stickstoffzahl	
					gefunden	Theorie für 4H
Emeraldin A [57 % Wasser + 0.1 % Asche]	0.499	15.4	20	761	8.38	7.74
Emeraldin B [8 % Wasser + 0.1 % Asche]	0.2986	17.6	21	762.5	7.37	7.74
	0.2986	17.3	21	762.5	7.24	7.74

Die Resultate stimmen mit der zweifach-chinoiden Formel überein.

Nigranilin.

Es wurden 2 Proben des Nigranilins verwendet. A wurde durch Oxydation des Emeraldins mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak und B ohne Ammoniak gewonnen.

Das erste Produkt zeigt ziemlich niedrige Resultate.

Substanz	Angewandt g	Volumen des Stickstoffs ccm	Temp. °	Bar. mm	Stickstoffzahl	
					gefunden	Theorie für 6H
Nigranilin A [25 % H ₂ O]	0.199	13.0	16.6	755	10.06	11.61
	0.203	13.4	16.6	755	10.17	11.61
Nigranilin B [11 % H ₂ O]	0.196	17	17	756	11.29	11.61
	0.196	16.6	15	756	11.12	11.61
	0.1506	13	16	756	11.31	11.61

Die Resultate stimmen mit der dreifach-chinoiden Formel überein.

Die Wirkung der Temperaturerhöhung während der Reduktion ist aus folgender Tabelle zu ersehen. Es wurde eine andere Probe des Nigranilins verwendet.

Substanz	Angewandt g	Reduktions- temperatur °	Zeit Min.	Volumen des Stickstoffs bei 18.4° und 745 mm Druck ccm
Nigranilin C [32 % H ₂ O]	0.2062	70—80	10	16.0
		80—90	10	16.2
		90—110	10	20.4
		110—120	10	24.2
		120—130	10	29.0
		130—140	10	37.4
		140—150	10	43.4
		140—150	20	49.4

Nach der Beendigung des Versuchs betrug das ganze Volumen des entwickelten Stickstoffs also mehr als das Dreifache der bei 70—80° gesammelten Gasmenge, und dabei war die Gasentwicklung noch nicht zu Ende.

Willstätter und Dorogis »Bichromat-Schwarz«.

Dies war dasselbe Produkt, das Green und Woodhead zu ihren Versuchen verwendet haben. Es löste sich teilweise in 80-prozentiger Essigsäure und enthielt 12.6 % Wasser und 0.2 % Asche.

Versuch	Angewandt g	Reduktions- temperatur °	Zeit Min.	Vol. des Stickstoffs entwickelt bei 16° und 753 mm ccm
I	0.1976	100	10	13.6
		150	10	22
		150	20	25
		150	30	27.4
		150	40	29.4
II	0.1946	100	10	13
		150	10	16.6
		150	20	21.4
		150	30	24
		150	40	26
		150	50	27.6

Beim Beenden der Operation war die Gasentwicklung noch nicht vorüber.

Willstätter und Dorogis
»Vierfach-chinoides Chlorat-
Schwarz«.

Angewandt 0.205 g.

Reduktions- temperatur °	Zeit	Vol. N ccm
	Min.	
70—110	10	15.2
110	10	19.2
110	20	22.4
150	10	27.6
150	15	36.0
150	20	44.0
150	30	69.0

Willstätter und Dorogis
»Greensches Schwarz«.

Angewandt 0.152 g.

Reduktions- temperatur °	Zeit	Vol. N ccm
	Min.	
70—100	5	24.0
100	5	28.4
100	10	32.0
100	15	35.6
100	20	38.6
100	25	40.6
120	5	43.6
120	10	47.0
120	15	52.4
120	20	56.4

»Bichromat-Schwarz«, dargestellt ohne Säurebehandlung
[Emeraldin].

Das Produkt wurde nach der Vorschrift von Willstätter und Dorogi dargestellt, aber es wurde die nachträgliche Säurebehandlung weggelassen. Das Präparat sah beinahe genau so aus wie das von Green und Woodhead dargestellte Emeraldin und war vollständig löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit hellgrüner Farbe.

Die Analysenprobe enthielt 13.3 % Wasser und 0.6 % Asche.

Die Reduktion wurde bei 80—90° durchgeführt und hierbei eine farblose Leukoverbindung erhalten.

Versuch	Ange- wandt g	Vol. des Stickstoffs ccm	Tem- peratur °	Baro- meter mm	Stickstoffzahl	
					gefunden	Theorie f. 4 H
I	0.209	11.4	19	748.5	7.13	} 7.74
II	0.1964	11.2	17	744.0	7.48	

Die Resultate stimmen mit einer zweifach-chinoiden Formel überein und bestätigen die Ansicht, daß dieses Produkt identisch mit Emeraldin ist.

Nachtrag.

Die vorstehende Abhandlung war bereits der Redaktion zugesandt, als die letzte Mitteilung von Willstätter und Cramer¹⁾ erschien. In Bezug darauf haben wir dem oben Beschriebenen nicht viel zuzusetzen. Wir ersehen aus dieser letzten Mitteilung, daß die von Willstätter und Cramer mit Titanchlorür erhaltenen analytischen Resultate vollständig mit denjenigen von Green und Woodhead übereinstimmen, aber daß, um diese von ihnen erhaltenen Resultate mit ihren theoretischen Ansichten und früheren Bestimmungen mit Phenylhydrazin in Einklang zu bringen, die obengenannten Autoren sich genötigt sehen, die an und für sich sehr unwahrscheinliche Annahme zu machen, daß das von Green und Woodhead Leukemeraldin genannte Reduktionsprodukt in Wirklichkeit nicht das Leukoprodukt, sondern die monochinoide Oxydationsstufe ist. Auf diese Weise wollen sie alle diese Verbindungen um eine Oxydationsstufe erhöhen. Die große Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme tritt klar hervor, wenn man berücksichtigt, daß dieses Reduktionsprodukt bei Gegenwart eines großen Überschusses des sehr starken Reduktionsmittels Titanchlorür unverändert bleibt bezw. keine weitere Reduktion erfährt. Weiterhin ist dieses Reduktionsprodukt fast farblos, d. h. seine schwache Farbe ist nicht dunkler als die Farbe vieler anderen Leukofarbstoffe, welche durch die Reduktion oftmals sehr schwer ganz farblos zu erhalten sind. Die schwach bräunliche Farbe des mit Titanchlorür erhaltenen Produktes oder der schwach graue Ton der unter 90° mit Phenylhydrazin reduzierten Verbindung hat keine wirkliche Tiefe und rührt wahrscheinlich von kleinen Mengen Verunreinigungen her, z. B. von unvergrünlichem Schwarz. Wenn das nach der Phenylhydrazin-Methode erhaltene Reduktionsprodukt mit Äther ausgewaschen und auf einem Tonteller verrieben wird, erscheint das Pulver beinahe farblos, und es wird nicht wesentlich heller, wenn die Reduktion bei 100—150° vorgenommen wird. Willstätter und Cramer versuchen, ihre Annahme, daß dieses mittels Titanchlorür erhaltene Leukoprodukt eine monochinoide Verbindung ist, dadurch zu bestätigen, daß sie die Stickstoffzahl der fast farblosen Verbindung durch Erwärmen bei 150° bestimmen. Die dadurch erhaltenen Resultate sind jedoch vollständig ungültig, wenn man unsere in der obigen Abhandlung erwähnten Beobachtungen über die katalytische Selbstersetzung des Phenylhydrazins bei dieser Temperaturgrenze in Betracht zieht.

¹⁾ B. 44, 2162 [1911].

Wir können die Angaben von Green und Woodhead auch in weiteren Punkten bestätigen. Willstätter und Cramer sind z. B. ganz im Irrtum, wenn sie behaupten, daß Emeraldin und Nigranilin sich nicht in 80-prozentiger Essigsäure lösen, sondern nur Suspensionen geben. Vorausgesetzt, daß diese Basen rein sind, d. h. daß sie vollständig durch Ammoniak entsäuert, sorgfältig ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet sind, lösen sie sich vollständig und klar in 80-prozentiger Essigsäure mit smaragdgrüner resp. rein blauer Farbe.

Die Gegenwart kleiner Quantitäten Salze oder Säuren verhindert volle Löslichkeit oder verursacht die Bildung sehr feiner, kolloidaler Niederschläge. Die Angabe von Willstätter und Cramer, daß ihre »Anilin-Schwarze« sich in diesen Lösungsmitteln nur teilweise lösen und »Suspensionen« geben, ist wieder eine Bestätigung dafür, daß diese Autoren unreine Präparate in Händen gehabt haben.

Der unlösliche Teil derselben entsteht auch nicht, wie behauptet, durch Zersetzung während des Extrahierens, weil diese Operation ganz in der Kälte vorgenommen werden kann. Auch kann man unverändertes Emeraldin aus einer frisch bereiteten essigsäuren Lösung leicht wieder gewinnen, wenn in der Kälte zu dieser Lösung etwas verdünnte Salzsäure gegeben, der Niederschlag gut ausgewaschen und von neuem mit Ammoniak in die Emeraldinbase verwandelt wird.

Willstätter und Cramer sind auch völlig im Irrtum, wenn sie behaupten, daß Nigranilin und Pernigranilin nicht von verdünnten Säuren angegriffen werden. Wie nach ihrer indaminartigen Struktur wohl vorauszusehen war, sind alle diese Oxydationsstufen (Emeraldin, Nigranilin, Pernigranilin) mehr oder weniger unbeständig, und diese Unbeständigkeit wächst mit der Zahl der anwesenden chinoiden Gruppen. Die Neigung dieser Körper, sich zu verändern, ist klar ersichtlich aus dem oben beschriebenen Versuch, wodurch bewiesen wird, daß das sogenannte »Bichromat-Schwarz« von Willstätter und Dorogi, wenn ohne die nachträgliche Behandlung mit Schwefelsäure dargestellt, fast reines Emeraldin und vollständig löslich in 80-prozentiger Essigsäure ist. Nach dieser Säure-Behandlung ist es zum großen Teil unlöslich geworden und zeigt teilweise andere Eigenschaften.

Auch die irrtümliche Angabe der Literatur, welche auch von Willstätter und Cramer unterstützt wird, daß die Salze von Nigranilin dunkelgrün sind, beruht darauf, daß man diese Unbeständigkeit nicht erkannt und deshalb auch nicht berücksichtigt hat. Es ist leicht festzustellen, daß die Farbe der Nigranilinsalze in Wirklichkeit blau ist, wenn man die Base in 80-prozentiger Essigsäure kalt löst. Die so erhaltene blaue Lösung des Nigranilinacetats gibt auf Zusatz von verdünnter

Schwefelsäure einen dunkelblauen Niederschlag des Sulfats. Diese Farbe schlägt aber beim Erwärmen schnell in Grün um, wegen Verwandlung des Nigranilinsalzes in das grüne Emeraldinsalz. Man kann die gleichzeitige Entstehung von Chinon bei dieser Umwandlung leicht feststellen, wenn man die Nigranilinbase entweder in Substanz oder auf baumwollener Faser mit verdünnter Schwefelsäure ein oder zwei Minuten lang kocht.

Leeds [England], The University.

333. Wilhelm Prandtl und Hermann Manz:

Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. August 1911.)

Prandtl und Bleyer haben vor längerer Zeit¹⁾ beobachtet, daß Vanadinpentoxyd durch Aluminium allein mit Sicherheit zu Vanadinmetall von ungefähr 95% V reduziert wird, wenn man die Reduktion bei Gegenwart von Calciumfluorid vor sich gehen läßt, während man bei Abwesenheit von Calciumfluorid meist einen Regulus mit nur etwa 80% V oder nur vanadinreiche Schlacken erhält.

Es liegt nahe, die günstige Wirkung des Calciumfluorids teils in der intermediären Bildung eines leichter reduzierbaren Vanadinfluorids zu suchen, teils auch darin, daß bei Gegenwart von CaF_2 die Schlacke leichter schmelzbar wird. Wir haben nunmehr das Verhalten von Calciumfluorid zu Vanadinpentoxyd bei Rotglut näher untersucht. Wir verwendeten dabei reines, geschmolzenes und gepulvertes V_2O_5 und das Kahlbaumsche gefällte CaF_2 , nachdem wir es noch im Rössler-Ofen bis zum Sintern geglüht und dann wieder gepulvert hatten.

Wenn man Gemenge von V_2O_5 und CaF_2 im offenen Platintiegel längere Zeit auf Rotglut erhitzt, so verflüchtigt sich je nach dem Verhältnis $\text{CaF}_2 : \text{V}_2\text{O}_5$ in der Mischung ein größerer oder geringerer Teil des Vanadins. Der Verlust an V_2O_5 steigt von 12 bis 15% des ursprünglich vorhandenen V_2O_5 in der Mischung $1 \text{CaF}_2 + 1 \text{V}_2\text{O}_5$, auf etwa 30% in dem Gemisch $1 \text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{CaF}_2$. Genau ließen sich bei unserer einfachen Versuchsanordnung die Verluste nicht bestimmen, weil ein Teil der flüchtigen Vanadinverbindung (offenbar eines Vanadinfluorids oder -oxyfluorids) sich unter Ablagerung von nicht flüchtigem V_2O_5 an den kälteren Stellen des Tiegels zersetzte. Bedeckt man

¹⁾ B. 43, 2602 [1910].