

von dem er jetzt behauptet, man könne es nach meiner Methode nicht erhalten. K.) dargestellt werden. Es bildet hellgelbe, in kaltem Wasser leicht lösliche, alkalisch reagierende Blättchen, die sich in Mineralsäuren unter Aufbrausen lösen. Die wäßrige Lösung ist aber weit weniger beständig, wie diejenige des Kresorcin-phthalein-Derivats und trübt sich schnell bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung des Lactons resp. des Carbinols. Immerhin bietet seine Darstellung nach dem mitgeteilten Verfahren keine besonderen Schwierigkeiten, sobald man von völlig reinem, von Dimethyläthern des Fluoresceins befreitem Chlorid ausgeht. Die Verbindung läßt sich ebensowenig wie die vorige unzersetzt aufbewahren.

Wir betrachten jetzt die Frage nach der Existenzfähigkeit kali-ähnlicher Oxonium-Basen als im bejahenden Sinne beantwortet, da solche in den wäßrigen immer zum Teil hydrolysierten Lösungen der Carbonate als existierend angenommen werden müssen.

Trotzdem werden wir versuchen, noch weiteres Beweismaterial zu sammeln.

Lausanne, 8. Dezember 1913. Organ. Laborat. der Universität.

10. F. Kehrman: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 13. Dezember 1913.)

In direktem Anschluß an vorstehende Mitteilung und unter Bezug auf eine kürzlich erschienene »Erwiderung« v. Liebig's¹⁾ sehe ich mich leider gezwungen, nochmals mit einigen Worten den Sachverhalt richtig zu stellen:

v. Liebig beginnt seine Erwiderung mit folgenden Worten: »Die mir gewidmete Abhandlung Kehrman's im letzten Heft der Berichte versucht den Anschein zu erwecken usw. Ich lege hier aufs allerentschiedenste Verwahrung gegen diese Äußerung ein; ich habe an der Erweckung irgend welchen Anscheins nicht das allergeringste Interesse und bin mir bewußt, loyal vorzugehen.

Um aber zu zeigen, auf welchen Füßen die Argumente v. Liebig's stehen, ist es notwendig, auf einige von ihnen näher einzugehen. Beginnen möchte ich mit dem mir wichtigsten Punkt 3²⁾, und es ist zweckmäßig, zunächst das zu zitieren, was dort v. Liebig schreibt:

»Kehrman und Scheunert finden den Chlorgehalt (bei 100⁰) des Chlorids zu 8.78 %.

Ich finde 8.63, 9.33 (exsiccator-trocken).

¹⁾ B. 46, 3593 [1913].

²⁾ l. c. 3594.

Kehrmann »korrigiert« 0.2116 g, 0.3608 g Sbst.: 0.0717 g, 0.1118 g AgCl. Cl 8.37, 7.64 (exsiccator trocken).

Kehrmann erhält jetzt also selbst Unterschiede von über 1 % und bestätigt damit meine Zweifel, daß nach seiner Methode einheitliche Chloride zu erhalten sind. Auf die Gründe, weshalb ich diese Analysenzahlen nicht als zwingende Beweise für das Vorliegen einsäuriger Salze annehmen kann, geht er wieder nicht ein. Er wiederholt lediglich die Behauptung, durch die Analyse sei die Einsäurigkeit bewiesen. Selbstverständlich beweist auch die neue Berechnung des Verhältnisses zwischen Lacton und Säure nichts; wenn in dem Chlorid, wie ich vermute, bi- und tri-molekulare Mischungen vorliegen, so muß z. B. $C_{23}H_{20}O_6$, $C_{23}H_{22}O_6Cl_2$, das für ein einsäuriges Salz vorliegende Verhältnis ergeben, obwohl das Salz zweisäurig ist. Neuerdings habe ich Chloride erhalten, die, dem Chlorgehalt nach, einer Verbindung $C_{23}H_{20}O_6$, $C_{23}H_{21}O_6Cl$ entsprechen. Warum prüft Kehrmann meine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung nicht nach und stellt auf Grund seiner Befunde eine glaubhafte monomolekulare Formel auf?«

Nun geht für jeden Unbefangenen aus dem Wortlaut von meinen und Loths Angaben über die Ausführung der Analyse des Chlorids klar hervor, daß wir kein exsiccator trocknes Salz, wie v. Liebig falsch zitiert, sondern zwei Proben von »frisch dargestellten Salzen« analysiert haben, die »kurze Zeit im Exsiccator gelegen hatten«, und deren möglicher Gehalt an Äther, Alkohol oder Wasser uns gar nicht interessierte, da wir nur das relative Verhältnis von Säure und Base darin bestimmen wollten und in der Tat bestimmt haben. v. Liebig's inkorrektes Zitat stellt aber die Sache so dar, als ob wir diese Prozente ausgerechnet hätten, während in Wahrheit der Passus »Cl 8.37, 7.64 (exsiccator trocken)« von ihm unseren Worten willkürlich hinzugefügt ist, dagegen die gefundenen Mengen von Lacton weggelassen sind.

Es ist ganz selbstverständlich, daß eine Berechnung dieser Prozente gar keinen Sinn hat und aus dem Resultat nichts geschlossen werden kann. v. Liebig zieht dennoch einen Schluß daraus, nämlich, daß dadurch seine Zweifel, nach meiner Methode seien einheitliche Chloride zu erhalten, bestätigt werden. Mit dem gleichen Recht könnte man auch z. B. auf die Nichteinheitlichkeit zweier Proben von krystallisiertem Natriumsulfat schließen, die nach kurzem Liegen im Exsiccator nun einen verschiedenen absoluten Schwefelsäuregehalt ergeben. Einzig die genaue relative Bestimmung des Verhältnisses von Säure und Base schließt das Vorliegen eines mehrsäurigen Salzes aus. v. Liebig wirft allerdings ein, es könne noch eine Verbindung von der Formel $C_{23}H_{20}O_6$, $C_{23}H_{22}O_6Cl_2$ vorliegen. Fragen wir uns aber nach dem Sinn einer solchen Formel, so heißt das nichts anderes, als als möglich oder gar wahrscheinlich annehmen, daß sich ein Molekül

des gegen Salzsäure so empfindlichen Carbinols mit einem Molekül sauren Salzes desselben verbinden könne, ohne daß daraus nun zwei Moleküle einsäurigen Salzes würden.

Die äußerste Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme liegt doch klar auf der Hand. Berücksichtigt man zudem noch die von mir festgestellten physikalischen Eigenschaften des Salzes, so erscheint auch dadurch die von v. Liebig als möglich erklärte Formel ausgeschlossen.

Alles in allem genommen liegt nicht der mindeste Grund vor, eine andre als die einfache Formel unseres Chlorids in Betracht zu ziehen, und die Nachprüfung von v. Liebig's Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen ist ganz überflüssig. Entweder ergeben dieselben im Vergleich mit den Chlor-Bestimmungen ein andres Verhältnis von Base und Säure als 1:1, und dann hätte v. Liebig ein saures oder basisches Salz analysiert, oder aber seine Zahlen stimmen auf das einfache Verhältnis und dann bleibt keine Divergenz bestehen. Wir stellen diese Rechnung nicht an, weil sie überflüssig ist. Die von v. Liebig mitgeteilten Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff seines exsiccatorgetrocknen Präparats deuten auf einen wahrscheinlichen Gehalt an Krystallwasser hin. Wir lassen es dabei ganz dahingestellt, ob das von ihm analysierte Präparat mit Rücksicht auf die zur Darstellung verwandte, »etwas vereinfachte« Methode wirklich einheitlich war oder nicht.

Auf Punkt 1 und 2 der Erwiderung v. Liebig's einzugehen, ist unnötig.

Unter Nr. 4 schreibt mir v. Liebig eine Absurdität zu, die ich niemals gesagt habe. Ich wiederhole: »Der chinoider Trimethyläther des Fluoresceins ist eine stark und ausschließlich basische Verbindung«

füge hinzu: »das daraus durch Umlagerung entstehende Carbinol hat keine basischen Eigenschaften, sondern ist im Sinne von Hantzsch eine Pseudo-Base, und der von v. Liebig erhaltene blaue Körper hat phenolartige Eigenschaften«.

Was 5 betrifft, so besteht die ganze Divergenz zwischen den Eigenschaften des Phenolbetains von Kehrmann und Scheunert und denjenigen des chinoiden Fluorescein-dimethyläthers von Fischer und Hepp darin, daß deren labile Modifikation nach v. Liebig orangegelbe, nach Kehrmann und Scheunert ziegelrote Nadeln bildet, sowie eine Schmelzpunktdifferenz von 3°. Das genügt Hrn. v. Liebig, um wiederholt dessen Streichung aus der Literatur zu beantragen, obwohl ich, was mit Rücksicht auf die Darstellungsweise beider Produkte fast selbstverständlich erschien, deren Identität betont hatte.

Unter 6 behauptet v. Liebig in einem Atem, sein Fluorescein-dimethyläther vom Schmp. 255° existiere, enthielte jedoch Stickstoff. Ich enthalte mich dazu jeder weiteren Bemerkung.

Was die eigentliche Natur dieses Körpers betrifft, so interessiert mich diese gar nicht, und ich überlasse gern andren deren Studium. Mir kam es nur darauf an, zu zeigen, daß Hr. v. Liebig mit seiner Meinung, der Körper sei ein Dimethyläther des Fluoresceins, einen nunmehr von ihm selbst zugegebenen Irrtum begangen hat.

In seinem Schlußsatze stellt v. Liebig die ganze Sachlage völlig auf den Kopf, indem er übersieht, daß ich gar keine Veranlassung habe, auf alle diejenigen von ihm gefundenen Tatsachen einzugehen, die nicht in direktem Widerspruch mit meinen eigenen Beobachtungen stehen. Nur diese Widersprüche habe ich hervorgehoben und diese auch nur insoweit, als es zur Abwehr seiner Angriffe nötig war. Die Verantwortung für die von ihm allein gefundenen Dinge muß ihm überlassen bleiben.

Da ich eine Fortsetzung dieser Diskussion für völlig unfruchtbar halte, so erkläre ich sie hiermit meinerseits für geschlossen.

Lausanne, 8. Dezember 1913. Organ. Universitätslaboratorium.

11. S. Tanatar. Über Superoxyde.

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Die HHrn. C. Tubandt und W. Riedel haben unter gleichem Titel eine Mitteilung veröffentlicht¹⁾ in der sie meine Ansicht darüber, daß thermochemische Gründe allein ausreichen, um das verschiedene Verhalten der sogenannten echten und unechten Peroxyde zu erklären, einer experimentellen Kritik unterwerfen. Ich glaube, daß die abweichenden Resultate unserer Forschungen teils in der Verschiedenheit unserer Arbeitsmethoden, teils in der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien liegen. Nach wiederholter Untersuchung der betreffenden Fragen habe ich Folgendes mitzuteilen:

1. In 250 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure löse ich soviel Nickelperoxyd²⁾, daß die Lösung noch fast farblos scheint. Zu 50 ccm dieser Lösung setze

¹⁾ B. 44, 2565 [1911].

²⁾ Aus 3 g kobaltfreiem Nickelnitrat stelle ich auf die früher beschriebene Weise das Peroxyd dar, wasche es (durch 10-malige Dekantation, jedesmal mit dem vierfachen Volumen Wasser) aus und habe dann das Peroxyd in ungefähr 200 ccm Wasser suspendiert. Nach Umschütteln setze ich 5–10 ccm davon zu der Schwefelsäure hinzu. Filtriertes Peroxyd ballt sich zu Klumpen die sich langsamer lösen.