

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.

ich 1 ccm 5-proz. Jodkalium-Lösung und titriere nach 10 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ -Thiosulfat. Verbraucht wurden 0.8 ccm.

Zu den andren 50 ccm derselben Lösung setzte ich 0.5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat. Die Farbe des Permanganats ist nach Zugabe der ersten Tropfen gar nicht verdeckt, die Entfärbung erfolgt zunächst langsam, vollkommen beim Erwärmen. Nach dem Abkühlen der entfärbten Lösung setzte ich 1 ccm Jodkaliumlösung zu und titrierte nach 10 Minuten mit Thiosulfat. Verbraucht wurden 0.4 ccm.

Ein anderer Versuch mit je 75 ccm einer neuen Lösung ergab: 1.5 ccm Thiosulfat direkt und 0.9 ccm nach Entfärbung von 0.9 ccm Permanganat.

Diese Versuche beweisen, daß die Lösung des Nickelperoxyds in Schwefelsäure Hydroperoxyd enthält und nicht nur Perschwefelsäure, wie es Tubandt und Riedel behaupten. Wie wäre es sonst zu erklären, daß Nickelperoxyd den Säuren gegenüber sich ganz anders verhält, als Peroxyde des Kobalts, Mangans und Bleis? Die größte Menge des sich bei der Reaktion bildenden Peroxyds wird aber durch Nickelperoxyd zersetzt, so daß die verbleibende Menge mittels Titan nicht direkt nachgewiesen werden kann, da das Titan-Reaktiv auf Hydroperoxyd in der Empfindlichkeit dem Jodkalium weit nachsteht.

Da Perschwefelsäure aus Schwefelsäure und Hydroperoxyd entstehen kann, so ist es wahrscheinlich, daß in der Lösung von Nickelperoxyd in Schwefelsäure auch Perschwefelsäure vorhanden ist.

Ein indirekter Nachweis des Hydroperoxyds mit dem Titan-Reaktiv gelingt bisweilen auf folgende Weise.

Man löst in einem Liter lauwarmer 5-prozentiger Schwefelsäure wenig Nickelperoxyd und konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade bis auf 120 ccm. Die Lösung ist dann grünlich gefärbt. Die Hälfte davon titriert man mit Permanganat und setzt dann zu beiden Portionen Titan zu. Die Farbe der titrierten Portion ist grün, der anderen Portion grüngelb.

2. Ich habe gefunden, daß Hydroperoxyd in größerer Menge entsteht, wenn man Nickelperoxyd in Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Cyankalium löst. Mit den Worten:

«Die hierbei auftretenden Mengen von Wasserstoffsperoxyd sind so groß, daß analytische Schwierigkeiten hier nicht bestehen; die Reaktion mit Titan gelingt stets einwandfrei»

bestätigen Tubandt und Riedel meine Beobachtung¹⁾. Aber die Autoren glauben, daß hier das Peroxyd durch die autoxydierende Wirkung der gebildeten komplexen Nickel-cyan-Verbindung entsteht. Zu dieser Ansicht kommen sie infolge der folgenden eigenen Beobachtung:

¹⁾ l. c. S. 2567.

»Löst man in der mit Schwefelsäure versetzten Kaliumcyanid-Lösung nicht Nickelsuperoxyd, sondern Nickelhydroxydul oder gibt auch zu der Lösung irgend ein Nickelsalz, so beobachtet man genau dasselbe wie dort«, das heißt wie beim Lösen von Nickelperoxyd. Es scheint mir, daß diese Beobachtung auf einem Irrtum beruht. Kobaltfreies Nickelhydroxydul und kobaltfreie Nickelsalze geben mit Cyankalium keine Spur von Hydroperoxyd. Auch die auf S. 2568 von ihnen beschriebenen Erscheinungen treten nur dann auf, wenn Nickelperoxyd oder Nickelhydroxydul Kobaltoxydul enthält, überhaupt, wenn Kobaltcyankalium in der Lösung vorhanden ist. Zu meinen Versuchen wurde das Nickelperoxyd stets aus kobaltfreien Salzen dargestellt. Die in meiner Mitteilung enthaltenen Angaben über das Verhalten des Kobaltperoxyds zum Cyankalium beziehen sich auf das nickelfreie und kobaltoxydulfreie Material.

Es ist bekannt, daß bei der Oxydation des Kobaltcyankaliums Hydroperoxyd entsteht¹⁾, Nickelcyankalium besitzt diese Eigenschaft nicht.

Infolge der angeführten Beobachtungen glaube ich, daß die experimentelle Grundlage meiner Ansicht über Superoxyde nicht erschüttert ist.

Odessa. Chem. Laboratorium der Universität, ^{22. November} 5. Dezember 1913.

12. Alex Orechhoff: Über eine neue Synthese einiger Inden-Derivate. (Vorläufige Mitteilung.)

(Aus dem Labor. für theoretische und techn. Chemie an der Universität Genf.)

(Eingegangen am 15. Dezember 1913.)

Gelegentlich einer von mir begonnenen Reihe von Untersuchungen über die Pinakolin-Umlagerung symmetrischer Pinakone vom allgemeinen Typus $(R)(R_1)C(OH).C(OH)(R)(R_1)$, über die später in andrem Zusammenhange berichtet werden soll, habe ich u. a. auch die stereoisomeren Desoxybenzoin-pinakone, $(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)C(OH).C(OH)(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$ in den Kreis meiner Versuche aufgenommen.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die beiden Desoxybenzoin-pinakone erhielt ich, neben andren Produkten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, einen durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus den Pinakonen $C_{28}H_{36}O_2$ gebildeten Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{32}$. Die Untersuchung des letzteren führte nun zur Aufindung der neuen Synthese von Inden-Derivaten, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

¹⁾ Manchot und J. Herzog, B. 33, 1742 [1900].