

1. 0.1289 g Sbst.: 9.94 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 2. 0.1312 g Sbst.: 10.09 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.

1. 0.1289 g Sbst.: 0.3038 g AgCl. — 2. 0.1312 g Sbst.: 0.3170 g AgCl.
Gef. V 39.28, 39.22, Cl 60.08, 59.8.

Einiges Interesse dürfte noch die Untersuchung der Chloride des Schwefels, Selens und Tellurs, sowie einiger schwerflüchtiger fester Chloride bieten, jedoch soll jetzt zunächst die Methode unter wesentlicher Abänderung zur Reduktion von Oxyden mit der Sauerstoffflamme ausgebildet werden.

Zu den vorstehenden Untersuchungen standen uns beträchtliche Mittel aus der Jagor-Stiftung zur Verfügung, der wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung unsern besten Dank aussprechen möchten.

Chem. Institut der Universität Berlin, 14. März 1914.

156. H. B. Baker und R. J. Strutt: Über die aktive Modifikation des Stickstoffs (II.).

(Eingegangen am 4. März 1914.)

Unsere vor kurzem an dieser Stelle veröffentlichte Abhandlung¹⁾ über dasselbe Thema bildete eine Entgegnung auf die erste Veröffentlichung von E. Tiede und E. Domcke²⁾ über den »aktiven Stickstoff«. Die genannten beiden Autoren hatten mitgeteilt, daß das dieser Stickstoff-Modifikation zugeschriebene »Nachleuchten« nicht auftritt, wenn man den für die betreffenden Versuche verwendeten Stickstoff unter Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln durch Erhitzen von Barium- oder Kaliumazid herstellt, und führten dieses Ergebnis darauf zurück, daß der von ihnen untersuchte Stickstoff absolut frei von jeder Spur Sauerstoff war. Wir dagegen kamen bei der Nachprüfung ihrer Angaben zu dem gerade entgegengesetzten Resultat und haben auch bei unseren, in der Zwischenzeit angestellten Versuchen immer wieder gefunden, daß der nach dem angegebenen Verfahren unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln dargestellte Stickstoff das Nachleuchten mit aller nur zu wünschenden Deutlichkeit zeigt.

Im zweiten Heft des laufenden »Berichte«-Bandes ist nun eine weitere Mitteilung von Tiede und Domcke³⁾ erschienen, auf welche wir mit den nachstehenden Ausführungen antworten möchten. Die

¹⁾ B. 47, 801 [1914]. ²⁾ B. 46, 4095 [1913]. ³⁾ B. 47, 420 [1914].

erwähnten Verfasser verwenden zu ihren Versuchen nunmehr den gewöhnlichen Bomben-Stickstoff, den sie durch Überleiten über auf nur mäßig hohe Temperaturen erhitztes Kupfer reinigen. Sie teilen mit, daß auch das so behandelte Gas das Nachleuchten nicht mehr zeigt, und schreiben dies wiederum dem Umstande zu, daß der von ihnen benutzte Stickstoff in ungewöhnlich hohem Maße von beigemischtem Sauerstoff befreit war. Wir haben auch diese Versuche unter Aufwendung jeder erdenklichen Sorgfalt wiederholt, sind aber auch in diesem Falle zu völlig abweichenden Ergebnissen gekommen. Unsere Versuchsanordnung unterschied sich hierbei wiederum in keinem irgendwie wichtigen Punkte von der von Tiede und Domcke vorgeschriebenen. Wir ließen den Bomben-Stickstoff zunächst durch ein mit Phosphorpentaoxyd gefülltes Rohr streichen, dann hatte das Gas einen Sperrhahn zu passieren, durch welchen der Druck reguliert bezw. reduziert¹⁾ wurde. Hinter diesem Hahne kam ein Rohr mit erhitztem Kupfer, dann wieder ein Rohr mit Phosphorpentaoxyd, hierauf die Entladungsröhre, dann wieder ein Sperrhahn usw. und schließlich die Gaede-Pumpe. Das zur Aufnahme des Kupfers bestimmte Rohr hatte einen Durchmesser von 17 mm und war 50 cm lang. Es war mit einer fest anliegenden Rolle aus feinstem Kupfer-Drahtnetz (35 Fäden pro qcm) angefüllt; das Netz wurde mittels eines Bunsen-Brenners bis zur Rotglut erhitzt, dann durch Ablöschen in Methylalkohol reduziert und schließlich durch Erhitzen in einem Luftstrom getrocknet. Die Oberfläche des Metalls erschien hiernach vollkommen blank. Das Rohr selbst wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt und die Temperatur hierbei mit Hilfe eines bis zu 550° gehenden Quecksilber-Thermometers kontrolliert, das dicht neben dem Rohr im gleichen Ofen lag. Das Rohr als solches bestand aus weichem Glase und wurde nicht über 480° erhitzt, bei welcher Temperatur es noch nicht die geringsten Anzeichen für ein drohendes Zusammenfallen erkennen ließ. Sämtliche Teile des Apparates waren durch Zusammenschmelzen mit einander vereinigt. Bevor die einzelnen Versuche in Gang gesetzt wurden, erhitzen wir zunächst alle aus Glas bestehenden Teile inkl. des Kupferrohres im Vakuum und brachten dann auch die Platin-Elektroden zum Glühen, um sicher zu sein, daß selbst die letzten Reste okkludierter Gase entfernt waren. Als dann die Sperrhähne geschlossen wurden, zeigte der Apparat auch nach Ablauf von 24 Stunden noch das Röntgenstrahlen-Vakuum und war dementsprechend zweifellos vollkommen dicht.

¹⁾ Ein unter Quecksilber mündendes Auspuffrohr verhinderte die Ansammlung von hohem Druck hinter diesem Sperrhahn.

Bei unsern neueren Versuchen regulierten wir den Stickstoffstrom in der Art, daß in der Entladungsröhre andauernd ein Druck von 4 mm herrschte. Die Lichterscheinung des gelben Nachleuchtens war so lange das Kupfer noch kalt gehalten wurde, auch jetzt wieder außerordentlich glänzend; der benutzte Bomben-Stickstoff war, wie vorausgeschickt sei, ziemlich frei von Sauerstoff. Das Kupfer wurde dann zunächst langsam auf 400° erhitzt und ungefähr 1 Stunde auf dieser Temperatur erhalten; später gingen wir einige Zeit bis auf 480° und ließen hiernach wieder auf gewöhnliche Temperatur erkalten. Die Erscheinung des Nachleuchtens war vom Beginn bis zum Schluß des Versuchs äußerst glänzend und ließ in keiner Phase des Experiments irgend welche Veränderung in ihrer Intensität erkennen, obwohl sie nach Tiede und Domcke innerhalb des gesamten Temperaturbereichs von 370—470° hätte verschwinden resp. nur abgeschwächt wieder auftreten sollen. Die Prüfung der Oberfläche des Kupfers nach beendetem Versuch ließ eine geringe Oxydation auf eine Länge von ungefähr 8 cm hin erkennen, die übrigen 42 cm waren jedoch noch genau so blank wie zu Anfang. Schließlich wurde noch eine Probe auf das Dichtsein des Apparates ausgeführt, die sich über 3 Tage erstreckte und ergab, daß auch nach Ablauf dieser Zeit das Röntgen-Vakuum vorhanden war. Der Versuch wurde übrigens in Gegenwart mehrerer Fachgenossen öfters wiederholt, führte aber stets zu dem gleichen Resultat.

Wir können demnach nur sagen, daß es uns nicht gelungen ist, auch nur die geringsten Anhaltspunkte für die Richtigkeit der von Tiede und Domcke veröffentlichten Ergebnisse aufzufinden, und zwar weder bei aus Kaliumazid hergestelltem Stickstoff, noch bei solchem Stickstoff, der durch Überleiten über mäßig hoch erhitztes Kupfer gereinigt worden war.

Es bleibt nun noch der zweite Teil der letzthin erschienenen Mitteilung von Tiede und Domcke zu besprechen. Sie beginnen ihn mit der Feststellung, daß man die für Thallium, Natrium, Schwefel und Jod charakteristischen Spektren beobachten kann, wenn man reinen, zuvor durch eine Entladungsröhre hindurchgetriebenen Sauerstoff über die betreffenden Stoffe hinwegleitet. Dies ist in der Tat zweifellos richtig; wenn aber die in Rede stehenden Autoren die von ihnen kritisierte Abhandlung etwas eingehender studiert hätten, so würden sie diese Beobachtungen wohl nicht als neu publiziert haben. Auch ihre weitere Angabe, daß sich diese Spektren von denen, die man mit aktivem Stickstoff erhält, nicht unterscheiden lassen, entbehrt jeglicher Begründung. Wie sich die Sache in jedem einzelnen

Fall verhält, sei im Folgenden unter Bezugnahme auf die betreffenden älteren Originalpublikationen noch einmal kurz zusammengestellt:

1. Schwefel: a) In ozonisiertem Sauerstoff: Blaues Nachleuchten; das Spektrum reicht von λ 2300 bis λ 4800, ist fast über seinen ganzen Bereich hin kontinuierlich, läßt aber Bänder von λ 2300 bis λ 2600 erkennen¹⁾. Als Produkt der Reaktion wurde Schwefeldioxyd nachgewiesen.

b) In aktivem Stickstoff: Blaues Nachleuchten, kein kontinuierliches Spektrum; dagegen erkennt man eine dichte Folge von Bändern, die nach dem Rot zu schwächer werden und sehr gleichmäßig verteilt erscheinen. Zwischen λ 2800 und λ 4700 sind etwa 30 stärker hervortretende Bänder zu unterscheiden²⁾. Das sich bildende Produkt ist Schwefelstickstoff³⁾.

2. Jod: a) In ozonisiertem Sauerstoff: Orangefarbenes Nachleuchten⁴⁾, kontinuierliches, auf die gelben und roten Regionen beschränktes Spektrum. Das entstehende Produkt ist Jodpentaoxyd⁵⁾.

b) In aktivem Stickstoff: Glänzend blaues Nachleuchten, Spektrum mit diffusen Bändern von λ 4770 bis λ 3270⁶⁾. In diesem Fall ließ sich keine neu auftretende chemische Substanz nachweisen⁷⁾.

3. Natrium: a) In ozonisiertem Sauerstoff: Nur die D-Linie war sichtbar; das sich bildende Produkt bestand aus Natriumoxyd⁸⁾.

b) In aktivem Stickstoff: Wenn das Natrium frei verdampft wurde, trat die grüne, sonst zu den weniger wichtigen Linien dieses Metalles gehörende Doppellinie bei λ 5685 sogar stärker hervor, als die D-Linie⁹⁾.

4. Thallium: a) In ozonisiertem Sauerstoff: Da das Spektrum nicht photographiert wurde, konnte nur die bekannte grüne Linie beobachtet werden¹⁰⁾.

b) In aktivem Stickstoff: Das Nachleuchten erschien deutlich grün, da in ihm die grüne Linie vorherrschte, doch wurden noch zahlreiche andre Linien photographiert, die man gewöhnlich auch im Bogenspektrum des Metalles wahrnimmt¹¹⁾.

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß in allen Fällen die Lichterscheinungen, die von ozonisiertem Sauerstoff einerseits und

¹⁾ Proc. Phys. Soc. London **23**, 149 [1911].

²⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **86**, 111 [1911].

³⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **88**, 543 [1913].

⁴⁾ Wie nun dieses orangefarbene Nachleuchten, das man mit aktivem Sauerstoff erhält, nach Tiede und Domcke »anscheinend genau die gleiche« Flammerscheinung darstellen soll, wie das blaue Nachleuchten, das in aktivem Stickstoff auftritt, vermögen wir uns nicht recht vorzustellen.

⁵⁾ Proc. Phys. Soc. London **23**, 150 [1911].

⁶⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **86**, 108 [1911].

⁷⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **88**, 543 [1913].

⁸⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **86**, 62 [1911].

⁹⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **88**, 543 [1913].

¹⁰⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **86**, 62 [1911].

¹¹⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **86**, 108 [1911].

von aktivem Stickstoff andererseits hervorgerufen werden, vollkommen deutlich von einander zu unterscheiden sind. Immerhin ist allerdings nicht in Abrede zu stellen, daß auch manche Ähnlichkeiten vorhanden sind, und dies kann auch kaum überraschen, wenn das betr. Spektrum lediglich von den zu dem betreffenden Versuch benutzten Ausgangsmaterialien herrührt. In diesem Zusammenhang ist aber noch eine ganze Klasse andersartiger Fälle zu behandeln, die Tiede und Domcke sonderbarerweise überhaupt nicht einmal erwähnen, nämlich das Verhalten der Kohlenwasserstoffe, z. B. des Acetylen. Führt man diese Verbindungen in den Apparat ein, so geben sie nach dem Zusammentreffen mit aktivem Stickstoff das Cyan-Spektrum¹⁾, und in diesem Fall läßt sich nun doch wohl nicht die Behauptung aufstellen, daß das Cyan-Spektrum auftritt, wenn Ozon auf einen Kohlenwasserstoff einwirkt!

Wenn nun das, was Tiede und Domcke über die Leuchterscheinungen gesagt haben, selbstverständlich ebenfalls einer Diskussion wert erschien, so muß dies doch, wie nur nochmals wiederholt werden kann, als völlig bedeutungslos gegenüber der Hauptfrage erscheinen, ob eine aktive Modifikation des Stickstoffes überhaupt erhalten worden ist oder nicht. Und in dieser Hinsicht mag gegenüber allen denen, die hier vielleicht noch Zweifel hegen, daran erinnert werden, daß man auf die Existenz eines chemischen Stoffes doch immer deshalb zu schließen pflegt, weil die betreffende Substanz bestimmte chemische Wirkungen auszuüben vermag. Nun ist aber schon in einer ganzen Reihe von Fällen der Beweis dafür erbracht worden, daß stickstoff-freie Körper, wenn sie in der Kälte oder bei gelinder Wärme mit aktivem Stickstoff zusammentreffen, mit diesem in chemische Verbindung treten. Die hierbei entstehenden stickstoff-haltigen Verbindungen sind mit Hilfe der gebräuchlichen chemischen Reagenzien nachgewiesen worden, und zwar mag betont werden, daß die in Betracht kommenden Reaktionen nicht etwa unter für diesen Zweck besonders verfeinerten Versuchsbedingungen, sondern nach den gewöhnlichen, in der qualitativen Analyse gebräuchlichen Methoden ausgeführt wurden und trotzdem mit vollster Deutlichkeit eintraten. Gelegentlich

¹⁾ Vergl. die Reproduktion der photographierten Spektren in der Abhandlung von Strutt und Fowler, Proc. Roy. Soc., London, Serie A, 86, 117, Tafel 6 [1911]. Bringt man dagegen Acetylen mit ozonisiertem Sauerstoff unter niedrigem Druck zusammen, so tritt, wie bekannt, das sogenannte Swan-Spektrum mit dem Kohlenwasserstoff-Band λ 4315 auf; Proc. Phys. Soc. London 23, 150 [1911]. Im Vergleich zu dem mit aktivem Stickstoff erhältlichen, glänzenden Cyan-Spektrum macht das Swan-Spektrum nur einen sehr unansehnlichen Eindruck.

sind solche Reaktionen auch in größeren Gefäßen vorgenommen worden, so daß sie selbst auf den letzten Bänken eines großen Vorlesungssaales noch ohne Schwierigkeit erkennbar waren. In dieser Weise ließ sich u. a. zeigen, daß aktiver Stickstoff schon bei mäßiger, für die Verdampfung im Vakuum eben ausreichender Temperatur mit den folgenden Stoffen Verbindungen eingeht: Natrium, Quecksilber, Zink, Cadmium, Arsen und Schwefel, wobei Nitride entstehen, die beim Destillieren mit Kalilauge Ammoniak liefern.

Von den nachstehend aufgeführten organischen Verbindungen wurde festgestellt, daß sie beim Zusammentreffen mit aktivem Stickstoff Blausäure bilden, die leicht durch reichliche Bildung von Berlinerblau zu identifizieren war: Acetylen, Benzol, Pentan, Methylbromid, Äthylchlorid, Äthyljodid, Chloroform, Bromoform, Äthylidendichlorid und Äther. In zahlreichen Fällen ist die entstandene Blausäure auch mit Silbernitrat titriert worden, wobei das Vorhandensein von Mengen bis zu 1 g und mehr festgestellt wurde. Diese Tatsachen sind bereits in der Mitteilung des einen vor uns, die Proc. Roy. Soc., Serie A, 88, 539 [1913] abgedruckt wurde, publiziert, und ihre Richtigkeit ist bisher noch von niemandem angezweifelt worden. Im Hinblick hierauf wird man es begreiflich finden, daß wir in Zukunft nicht noch weiter geduldig über die Möglichkeit diskutieren möchten, ob Reaktionen, die wir dem aktiven Stickstoff zuschreiben, vielleicht auch dann eintreten könnten, wenn an dessen Stelle lediglich Sauerstoff vorhanden ist.

Zusammenfassung.

1. Wir können die Ergebnisse, die Tiede und Domecke unter Anwendung von Bomben-Stickstoff erhalten haben, der mit Hilfe von auf etwa 400° erhitztem Kupfer gereinigt war, nicht bestätigen. Im Gegensatz zu den Genannten finden wir, daß so behandelter Stickstoff das »Nachleuchten« des aktiven Stickstoffes mit unvermindertem Glanz zeigt.

2. Ebenso wenig können wir ihrer Behauptung beipflichten, daß Sauerstoff, der zunächst durch eine Entladungsröhre geschickt und dann über Jod, Schwefel, Natrium oder Thallium geleitet wird, dieselben Leuchterscheinungen hervorzurufen vermag, wie der aktive Stickstoff. Wir haben im Voranstehenden auf die hierbei zu beobachtenden Unterschiede nochmals aufmerksam gemacht, sind im übrigen aber nicht der Ansicht, daß durch solche Versuche über die Frage entschieden werden kann, ob »aktiver« Stickstoff überhaupt existiert oder nicht.

3. Unserer Meinung nach ist diese Entscheidung aber bereits auf chemischem Wege, und zwar in bejahendem Sinne, gefällt worden, nämlich durch die mit Sicherheit ermittelte Bildung von Nitriden und Blausäure. Versuche in dieser Richtung haben Tiede und Domecke aber anscheinlich überhaupt noch nicht angestellt.

Als wir die Niederschrift der voranstehenden Ausführungen bereits beendet hatten, erschien die Mitteilung von König und Elöd¹⁾, die sich in gewissem Sinne mit dem deckt, was wir hier angeführt haben; trotzdem hielten wir es für das Beste, den Text unserer Abhandlung unverändert zu lassen.

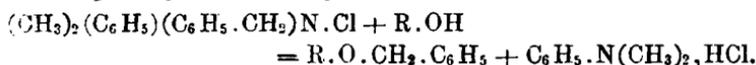
The Imperial College of Science, London.

167. M. Tschilikin: Benzyl-derivate des Anthrachinons.

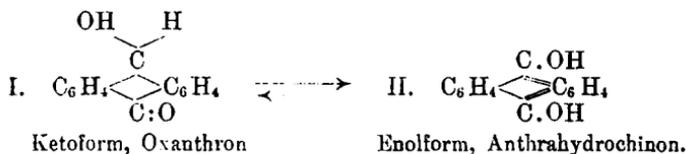
[Aus d. Chem. Laboratorium der Prochoroffschen Dreierbergen-Manufaktur.]

(Eingegangen am 6. März 1914.)

Beim Studieren der Reaktion zwischen Indigo und Dimethylphenyl-benzyl-ammoniumchlorid in Gegenwart von Reduktionsmitteln, ist zuerst von Holt²⁾ und später von Porai-Koschitz³⁾ vorausgesetzt worden, daß die Reaktion unter Bildung des Benzyläthers des Leukoindigos verläuft. Ebenso hat Porai-Koschitz⁴⁾ gezeigt, daß bei der Anwendung derselben Reaktion sich beim β -Naphthol und bei andren Phenolen in allen Fällen ein einfacher Äther an Stelle der OH-Gruppe unter Abspaltung von Dimethylanilin bildet:



Beim Untersuchen derselben Réaktion bei Verwendung von Anthrachinon hätte man ebenfalls die Bildung eines Äthers des Oxanthranols erwarten können, welches beim Reduzieren des Anthrachinons erhalten wird. Wir haben diese Reaktion untersucht und ein gut krystallisierendes Produkt erhalten, analog demjenigen, welches schon Liebermann⁵⁾ und seine Schüler gewonnen haben, welchem man jedoch nicht die Formel eines Äthers des Oxanthranols, sondern die Formel eines alkylsubstituierten Produkts geben muß. Für das Oxanthranol können wir zwei Strukturformeln annehmen:



¹⁾ B. 47, 528 [1914].

²⁾ Wehne, Färb.-Ztg. 1910, 244. ³⁾ Z. 1910, 1079.

⁴⁾ Ber. d. Ges. f. G. und F. der M. J. in Moskau 1911, 148.

⁵⁾ A. 212, 66.