

gesäuert und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung titriert. Bei Verwendung von 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 ccm Sublimatlösung betrug in derselben Reihenfolge der Jodverbrauch 1,5; 2,2; 2,9; 3,6; 4,4; 6,3; 9,1 ccm, entsprechend 6,0; 8,8; 11,6; 14,3; 17,5; 25,1; 36,2% Amino-oxy-phenylarsinoxyd berechnet in Prozenten des angewandten Salvarsans. Die gefundenen Werte stimmen insoweit mit der Theorie 3,7; 7,3; 11,0; 14,7; 18,3; 27,5; 36,7% überein, daß man sagen kann: beim Mischen von Salvarsan in schwach alkalischer Lösung mit Sublimat entsteht die dem Sublimat äquivalente Menge Amino-oxy-phenyl-arsinoxyd.

## II. Neosalvarsan und Sublimat.

### 1. Einwirkung von Sublimat auf Neosalvarsan in verschiedenen Mengenverhältnissen.

5 g Neosalvarsan in 25 ccm Wasser wurden in der Kälte mit steigenden Mengen wässriger Sublimatlösung versetzt. Auch hier erfolgt zuerst die Ausscheidung der roten komplexen Quecksilberverbindung, die aber sofort unter Abscheidung von Quecksilber zerfällt. Die vorher gelbe Lösung wird braun, wie man es bei Neosalvarsan beobachtet, welches keinen Überschuß an Formaldehydsulfoxylat hat. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches löst man die entstandene Neosalvarsansäure und die Schwefligsäurederivate durch Zugabe von Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion. Da das Quecksilber zum großen Teil kolloid gelöst ist, und auch das abgeschiedene Metall sich beim Auswaschen wieder löst, so entfernt man es nicht durch ein gewöhnliches Filter, sondern durch ein de Haënsches Membranfilter (Nr. 100) nach Zsigmondy und Bachmann<sup>14)</sup>. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von 20 ccm 2-n. Salzsäure beim Stehen über Nacht die Neosalvarsansäure oder das entsprechende Schwefligsäurederivat aus. In ersterem Fall wird Indigkarmin durch eine Aufschlammung des Niederschlages in der Hitze reduziert. Nach Absaugen des Niederschlages entsteht durch Zusatz von 15 ccm 2-n. Salzsäure und 3 g unterphosphorigsaurem Natrium zum Filtrat infolge der Reduktion der im Filtrat befindlichen Arsinoxyde allmählich der Niederschlag von 4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol. Die gelbe Abscheidung wird zwar rasch in Form einer Trübung sichtbar, ist aber in der Kälte erst nach etwa drei Tagen beendet. Erwärmung ist nicht ratsam, da dabei Zersetzungsprodukte auftreten.

Auf diese Weise wurden erhalten aus je 5 g Neosalvarsan in 25 ccm Wasser:

mit 0,25 g Sublimat (Linersche Mischung) in 4,2 ccm Wasser nach Zusatz von 1 ccm 2-n. Sodalösung, Filtrieren, Ansäuern usw. wie angegeben: 2,8 g Neosalvarsansäure, 0,2 g Dioxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol aus den Arsinoxyden;

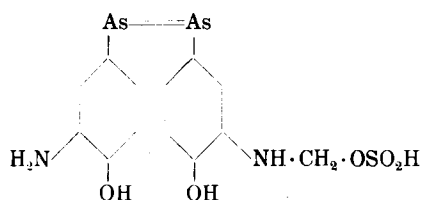
mit 1,87 g Sublimat in 31 ccm Wasser 1,75 g wasserfreier Soda: 1,94 g Dioxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol als Oxydationsprodukt des Neosalvarsans durch Säure ausgeschieden, 0,45 g der gleichen Substanz aus den Arsinoxyden;

mit 3,75 g Sublimat in 63 ccm Wasser (wobei zuerst Kalomel auftrat) nach Zusatz von 2,5 g wasserfreier Soda (jetzt erst Reduktion bis zum Quecksilber): 1,06 g Dioxy-amino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol beim Ansäuern, 2,9 g der gleichen Substanz aus den Arsinoxyden;

mit 7,5 g Sublimat in 125 ccm Wasser, nach Zusatz von 6 g wasserfreier Soda: kein Dioxy-amino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol beim Ansäuern und nur 1,1 g dieser Substanz durch Reduktion der Arsinoxyde.

Man sieht, wie mit steigender Sublimatmenge zuerst die Menge der Neosalvarsansäure, dann die des direkt entstandenen Dioxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzols abnimmt, während die Menge der Arsinoxyde bis zu dem zuletzt genannten Mischungsverhältnis zunimmt. Bei letzterem dagegen wurde aus der ganz klaren Lösung durch die unterphosphorige Säure eine deutliche Menge Quecksilber abgeschieden, ein charakteristisches Zeichen für die Anwesenheit einer organischen Quecksilberverbindung<sup>15)</sup>. Demnach hätte auch arsenige Säure in Lösung sein und unter dem Einfluß des sauren Reduktionsmittels Arsen geben müssen. Eine derartige Abscheidung trat indessen nicht ein, und zwar wahrscheinlich deshalb nicht, weil die in Lösung befindlichen Arsinoxyde die arsenige Säure in Reaktion ziehen, wie es im D.R.P. 270 254 beschrieben ist<sup>16)</sup>.

### 2. 4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol.



<sup>14)</sup> Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie 103 [1918].

<sup>15)</sup> Analoge Reaktionen s. im D.R.P. 272 289 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. 11, 1121.

<sup>16)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. 11, 1073.

Zum näheren Studium dieser im vorhergehenden genannten Substanz wurden 6 g Sublimat in 50 ccm Wasser unter Umrühren eingetropft in eine Lösung von 6 g Neosalvarsan in 50 ccm Wasser. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Quecksilbers wurde das Filtrat mit 10 ccm 2-n. Salzsäure versetzt, wobei keine Ausscheidung erfolgte. Es waren also nur Arsinoxyde in Lösung. Nach Zugabe von 3 g unterphosphorigsaurem Natrium entstand bei 12stündigem Stehen der hellgelbe Niederschlag. Mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,7 g. In Soda klarlöslich, unlöslich in Säuren.

0,3098 g Subst. verbrauchten nach Kircher und v. Ruppert 26,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

0,3008 g Subst. (Carius) 0,1684 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S(460,2)	Gefunden
As	32,59	32,54
S	6,97	7,68

Bei einer zweiten Darstellung (aus 5 g Neosalvarsan und 3,75 g Sublimat) wurde gefunden:

0,2474 g Subst.: 18,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung;

0,2956 g Subst. (nach Carius): 0,1322 BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden 28,19% As, 6,14% S entsprechend einem Atomverhältnis S:As — 1:1,96. Daß die Prozentzahlen etwas zu niedrig sind, liegt also an einem geringen Feuchtigkeitsgehalt der im Vakuum getrockneten und Wasser energisch festhaltenden Substanz. [A. 113.]

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrungen: Die Landwirtschaftliche Hochschule zu Berlin hat Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. N. Caro und Prof. C. Bosch in Anerkennung ihrer Verdienste, die sie sich durch die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für die Pflanzenernährung um die Landwirtschaft erworben haben, die Würde eines Doktors der Landwirtschaft e. h. verliehen; Geh. Reg.-Rat Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Riedler, Berlin, wurde anlässlich seiner Emeritierung die Würde eines Dr.-Ing. e. h. von der Technischen Hochschule zu Berlin verliehen; Sir E. Rutherford, ehemals Prof. der Physik an der Universität, wurde zum Ehrendoktor der Wissenschaften an der Universität Manchester ernannt.

Es habilitierten sich: Stabsapotheker a. D. Dr. H. Dieterle, Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Marburg, daselbst als Privatdozent; Prof. Dr. E. Murmann an der Prager deutschen Technischen Hochschule für chemische Analyse.

Es wurden ernannt (berufen): Prof. P. H. M. P. Brinton, Leiter der chem. Abteilung der Universität Arizona, zum Prof. der analytischen Chemie an der Universität Minnesota; Adjunkt Dr. R. Fanto, mit dem Titel eines a. o. Prof. bekleideter Privatdozent, zum a. o. Prof. für Chemie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien; Dr. H. Lüers, Privatdozent an der chem. Abteilung der Technischen Hochschule und Direktor der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München, zum o. Prof. an der Hochschule Weihenstephan.

Geh. Medizinalrat Dr. med. H. Schulz, o. Prof. und Direktor des Pharmakologischen Instituts an der Greifswalder Universität, ist zum 1. 10. 1921 von den amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Senator P. Ginori Conti folgt Prof. G. Ciamician als Präsident der Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata.

Gestorben ist: Chemiker Dipl.-Ing. Dr. phil. W. Scheuer, Köln-Klettenberg, von der A.-G. für Kalkstickstoffdünger in Köln-Knappsack.

## Bücherbesprechungen.

Breitensteins Repetitorien Nr. 19, Repetitorium der Botanik (Morphologie, Physiologie, Systematik) zum Gebrauche für Studierende der Naturwissenschaften, der Pharmazie, Medizin und Landwirtschaft. Von Dr. Hans Trunkel. 5., verb. Aufl. Leipzig 1921. Verlag Joh. Ambr. Barth. Preis M 15,—, geb. M 17,40

Breitensteins Repetitorien haben als solche einen weitverbreiteten und wohlbegründeten Ruf. Auch das in 5., verb. Aufl. neu erschienene Repetitorium für Botanik fügt sich dem bewährten Zyklus als äußerst brauchbar ein. Auch hier hat es der Verfasser verstanden, auf gedrängtem Raum dem Repetierenden all das Wichtige wieder in das Gedächtnis zurückzurufen, das diesem zur Beherrschung des Stoffes vonnöten ist.  
von Heyendorff. [BB. 61.]

**Metallographie.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. E. Heyn und Prof. O. Bauer. I. Die Technik der Metallographie und die Metallographie der einheitlichen Stoffe. 109 Seiten mit 62 Abbild. und 8 Lichtbildern. II. Die Metallographie der zusammengesetzten Stoffe, insbesondere Eisen und Kohlenstoff. 133 Seiten mit 40 Abbild. und 32 Lichtbildern. 2., neubearbeitete Auflage. Verein. wissenschaftl. Verleger. Berlin u. Leipzig 1920. Preis je M 2,10 + 100%

Diese beiden Heftchen, Nr. 431 und 432 der Götschen-Sammlung sind neu herausgekommen und werden freudig begrüßt werden. Es ist bekanntlich zwar kein Mangel an Einführungen in die Metallographie, aber kaum eine derselben versucht mit so einfachen Mitteln