

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 393—400

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

29. Juli 1921, Nr. 60

Der amerikanische Patentraub.

Von Dr. PAUL GALEWSKY. Dresden.
(Eingeg. 4.7. 1921.)

In dem jetzt herübergekommenen Maihefte des Journal of Industrial & Engineering Chemistry ist in dem Berichte über das Rochester Meeting der American Chemical Society eine sehr interessante Zusammenstellung über die Chemical Foundation Inc. enthalten. Bekanntlich ist die genannte Firma von dem berüchtigten M. Francis P. Garvan, dem früheren Treuhänder für das deutsche beschlagnahmte Gut, gegründet und ist in Delaware beheimatet. Das Kapital beträgt 500 000 Dollars, von welchem 400 000 Dollars Vorzugsaktien und 100 000 Dollars gewöhnliche Aktien sind, und zwar ist eine Beschränkung in den Statuten, daß keine der beiden Arten Aktien mehr als 6% Dividende erhält. Die direkten und sonstigen Vorstandsmitglieder üben ihre Ämter zunächst ohne Entgelt ehrenhalber aus. Dieser Firma hat der eben genannte Treuhänder für 250 000 Dollars alle beschlagnahmten deutschen Farbstoff- und chemischen Patente mit Ausnahme derer, die mit Bayer & Co. Ltd. zusammenhängen, die vor der Übernahme durch ihn bereits verkauft war, überlassen. Diese gesamten geraubten Patente, insgesamt mehr als 4500 Stück, umfassen, außer der Farbindustrie, alle nur denkbaren Gebiete, sowohl der Metallindustrie, der Düngherstellungsindustrie, der Stickstoffgewinnung, der Härtung der Öle und alle möglichen anderen Klassen. Sie sollen dazu benutzt werden, die amerikanische Industrie in den Stand zu setzen, den Wettbewerb mit den deutschen Fabriken aufzunehmen, und zwar sollen nur solche Fabriken berücksichtigt werden, die unbedingt rein amerikanischen Ursprungs sind, und als absolut zuverlässig gelten. Was das heißt, weiß man zur Genüge, wenn man die amerikanischen Verhältnisse kennt und das dort geübte Protektionssystem. Sie werden natürlich nicht in der eben geschilderten Weise vergeben werden, sondern nur an die, die mit dieser Firma zusammenhängen oder an solche, die es sich genügend Geld kosten lassen. Diese Patente sollen ferner dazu benutzt werden, um jegliche Einfuhr von Produkten, die damit in Verbindung stehen, zu verhindern, und zwar dürfte wohl die hauptsächlichste Anwendung dieser Zwangsmaßregel in der Farbindustrie stattfinden. Außerdem hat der oben genannte Treuhänder dieser Firma auch die beschlagnahmten deutschen Fabrikmarken überlassen, und so werden wir bald die Freude

erleben, recht schlechte amerikanische Produkte unter den bekannten deutschen Fabrikmarken und unter deutscher Flagge segeln zu sehen. Zwar ist gesagt worden, daß diese deutschen Marken nur dann vergeben werden sollen, wenn die Waren, für die sie bestimmt sind, zum mindesten gleich gut oder besser sind, als die einzuführenden deutschen. Aber das sind ja nur leere Worte, die nur dazu bestimmt sind, Nicht-eingeweihten Sand in die Augen zu streuen.

Ferner hat die genannte Firma auch noch die sämtlichen deutschen Verlagsrechte, die eben beschlagnahmt sind, erworben, in erster Linie sollen billige Ausgaben größerer wissenschaftlicher Werke hergestellt werden.

Schließlich wird mitgeteilt, daß nach Befriedigung der Aktionäre in der anfangs angegebenen Weise die anderen Reingewinne dazu verwendet werden sollen, um chemische und verwandte Wissenschaft zum Nutzen und Frommen der amerikanischen Industrie zu fördern. Neue Patente sollen genommen werden und alles getan werden, um möglichst gründlich die deutsche Industrie in Grund und Boden zu treten. Wie weit diese Pläne Erfolg haben werden, wird die Zukunft lehren. Allzugroße Furcht werden wir wohl vor diesem, auf unlauterer Grundlage gegründeten Unternehmen nicht zu haben brauchen.

[A. 155.]

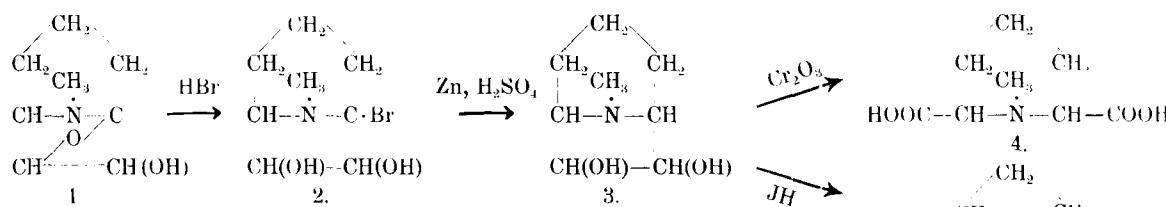
Über den Abbau des Scopolins.

Von Prof. Dr. K. HESS, Berlin-Dahlem.
(Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft Karlsruhe, am 23. Mai 1921.)
(Eingeg. 23.6. 1921.)

Die Abbaureaktionen des Scopolins, die zu seiner strukturellen Erkenntnis geführt haben, sind:

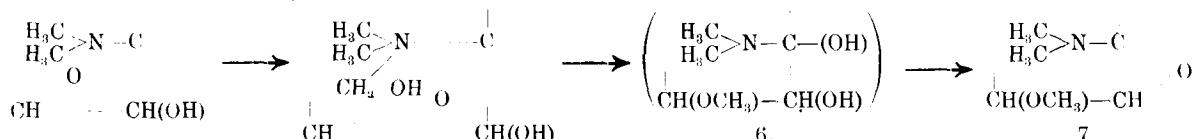
1. die Reduktion zu Hydroscopolin¹⁾ (3) und Tropan²⁾ (5),
2. die Oxydation des Hydroscopolins zur Scopolinsäure³⁾ (4) und
3. der Hofmannsche Abbau durch erschöpfende Methylierung⁴⁾.

Der Hofmannsche Abbau, der im Vakuum durchgeführt werden muß, konnte bisher in allen seinen Teilen noch nicht befriedigend geklärt werden. Unter anderem entstanden mehrere Reaktionsprodukte, die sich nur schwierig ganz voneinander trennen ließen. Immerhin war es möglich gewesen, durch die wiederholte Anwendung der erschöpfenden Methylierung — Destillation der quaternären Ammoniumbasen und Reduktion der erhaltenen ungesättigten Basen zu den ge-



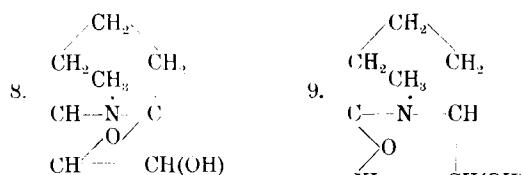
sättigten Hydraninoxyden — einen Einblick in die dem Scopolin eigentümliche Anordnung der Sauerstoffbrücke zu nehmen: es stellte sich im Verlauf unserer früheren Untersuchung heraus, daß die Sauerstoffbrücke von dem Kohlenstoffatom des Pyrrolidinringes zu dem gegenüberliegenden, die Stickstoffbrücke tragenden Kohlenstoffatom, herübergreift.

Diese Erkenntnis war durch die eigenartige Reaktion gewonnen worden, die bei der Destillation der quaternären Ammoniumbase des Desmethylscopolins eingetreten war. Eine Elimination des Stickstoffs

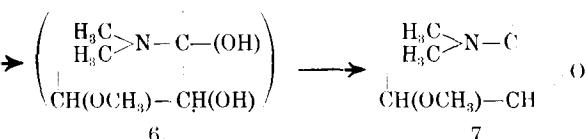


Wir haben wegen dieser Wechselwirkung von Aminogruppe zur O-Brücke angenommen, daß die O-Brücke an das Kohlenstoffatom herübergreift, an dem auch die Stickstoffbrücke haftet.

Ferner haben wir wegen der bei der angegebenen Reaktion noch stattfindenden Anhydrisierung (Übergang 6 → 7) für die O-Brücke im Scopolin das Kohlenstoffatom wählen müssen, das sich in Nachbarsstellung zur Oxygruppe befindet und dadurch die Auswahl der Formulierungen 8 und 9 zugunsten der Formel 8 treffen müssen:



in Form von Trimethylamin war nämlich überraschenderweise dabei nicht erfolgt, sondern die Sauerstoffbrücke war unter Anlagerung von Methylalkohol und nachfolgender Wasserabspaltung aufgerichtet worden, so daß eine O-Alkylierung eingetreten war. Der Vorgang spielte sich wahrscheinlich in folgender Weise ab:



Wir haben nun seit längerer Zeit diese Arbeiten weitergeführt, woran sich Herr Dipl.-Ing. E. Wahl weitgehend beteiligt hat, und haben mit Hilfe von uns reichlich zur Verfügung stehendem Material, das wir teils der unermüdlichen Unterstützung der Firma Merck, teils der freundlichen Vermittlung von Herrn Dr. Elger in Fa. Chem. Werke Grenzach verdanken, die früheren Reaktionen weiterhin durchgearbeitet und erweitert.

Früher hatten wir beobachtet, daß neben der Sprengung der N-Brücke bei der Destillation von Scopolin-Ammonium-Hydroxyd gleich-

¹⁾ Ernst Schmidt, Ar. 243, 572 [1905]; K. Heß u. A. Suchier, B. 48, 2061 [1915].

²⁾ K. Heß, B. 51, 1008 [1918].

³⁾ Ernst Schmidt, Ar. 247, 79 [1909]; Heß u. Suchier, I. c.; Schmidt, B. 49, 164 [1916], Ar. 253, 497, 604 [1915]; Heß, B. 49, 2337 [1916].

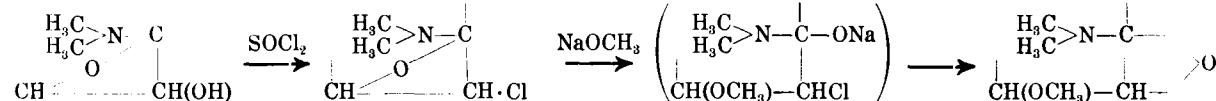
⁴⁾ K. Heß, B. 52, 1947 [1919].

zeitig eine Sprengung des Kohlenstoffgerüstes erfolgte, indem neben der zu erwartenden Doppelbindung noch eine weitere Doppelbindung in den Reaktionsprodukten auftritt. Es hat sich herausgestellt, daß diese für die Deutung der Vorgänge unbefriedigende Nebenreaktion nicht die Rolle spielt, die wir in unserer letzten Mitteilung glaubten ihr zuschreiben zu müssen. Neben den doppelt ungesättigten Verbindungen treten nämlich, wie wir jetzt fanden, die normalen Abbauprodukte auf; sie treten ganz zurück, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Hofmannsche Abbau unter einem hohen Vakuum durchgeführt wird, und wenn bei der Digestion des Scopolin-Jodmethylates mit Silberoxyd dafür gesorgt bleibt, daß kein Silber in Lösung geht. Entsprechend der Vereinheitlichung des Reaktionsverlaufes gelang es, die zum Teil früher schon beschriebenen Abbauprodukte, die damals zum Teil noch ölig waren, in reinem kristallisierten Zustand zu erhalten und die früher aufgefallenen Abweichungen der Analysergebnisse zu erklären und vollständig zu beseitigen. Bei dem normalen Verlauf des Hofmannschen Abbaus entstehen mehrere ungesättigte Verbindungen, deren jede bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff ein Molekül Wasserstoff aufnimmt. Nach der Hydrierung ergeben sich dann im ganzen vier Isomere.

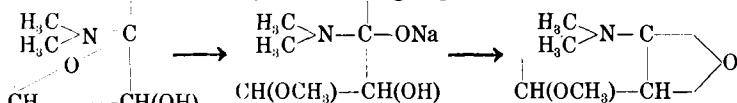
1. Schmelzpunkt 53°, Pikrat 183°,
2. 78°, 153°,
3. ein bisher noch nicht kristallisiertes Isomeres, dessen Pikrat bei 233° schmilzt,
4. ein weiteres, bisher ebenfalls noch nicht kristallisiertes Isomeres, dessen Pikrat bei 194° schmilzt.

Es ist natürlich denkbar, daß ein Teil dieser Isomeren bei der Hydrierung entstanden ist (Stereo-Isomere). Es gelang nun, nachzuweisen, daß sich das Isomere vom Schmelzpunkt 53° von einem öliger Natur strukturchemisch unterscheidet.

Wir hatten beobachtet, daß die früher erhaltenen Präparate zum Teil die jetzt in reiner Form vorliegenden Körper enthalten haben, so daß die früher studierten Umsetzungen sich auch an diesen vollzogen haben müßten. Wir haben infolgedessen unsere früheren Umsetzungen mit den reinen Körpern wiederholt und den Verlauf der Reaktionen bestätigt gefunden. Bevor wir hierauf zurückkommen,



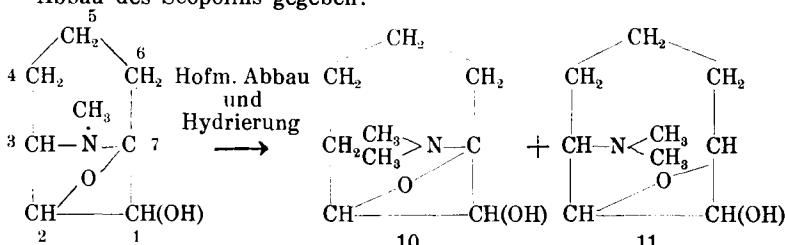
War diese Überlegung richtig, so mußte es möglich sein, durch Einwirkung von Natriummethylat unter denselben Bedingungen auf das ungechlortete Ausgangsmaterial, das in Frage stehende Reaktionsprodukt zu erhalten. Dies ist nun tatsächlich der Fall, so daß wir auch für die Natriummethylat-Umsetzung folgenden Verlauf vor uns haben:



Es ist noch hervorzuheben, daß sich das in Frage stehende Gemisch der öligen Isomeren mit Natriummethylat nicht vollständig umsetzt. Auch nach wiederholter Einwirkung von Natriummethylat läßt sich der Methoxylgehalt des Mischpräparates nicht mehr wesentlich erhöhen und wir kommen zu dem weiteren Ergebnis, daß sich die Komponenten des öligen Isomerengemisches verschiedenartig gegen Natriummethylat verhalten. Es handelt sich also hier vermutlich um Strukturisomere, deren Trennung wir zurzeit bearbeiten.

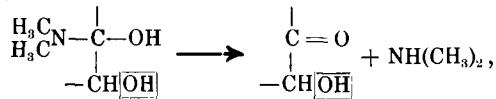
Ganz andersartig als das mit Natriummethylat umsetzbare Isomere ist das vom Schmelzpunkt 53° konstituiert. Hier war es nämlich nicht möglich, durch Einwirkung von Natriummethylat (auf die chlorkreie Verbindung) eine Methylierung zu beobachten. Der Reaktionsmechanismus, nach dem die Umsetzung der gechlorten Verbindung mit Natriummethylat erfolgt, muß also ein anderer sein, oder mit anderen Worten, wir haben es in diesem Falle mit einer strukturisomeren Verbindung zu tun. Wir nehmen an, daß bei der Umsetzung des in Frage stehenden Chlorides (Schmelzpunkt 45°) das Chloratom unmittelbar durch Methoxyl ausgetauscht wird. Es gelang uns, die Strukturisomere der beiden methylierten Verbindungen und damit auch ihrer Ausgangsstoffe aufzuklären.

Die erwähnten Reaktionen zeigen bereits, daß in dem kristallisierten Isomeren vom Schmelzpunkt 53° die typische Scopolinanordnung von Stickstoffstellung und Sauerstoffbrücke nicht mehr vorhanden ist. Es lag also die Vermutung nahe, daß die beiden Isomeren sich durch die Stickstoffstellung voneinander unterscheiden. Die Diskussion einer solchen Möglichkeit ist nun durch den Hofmannschen Abbau des Scopolins gegeben:



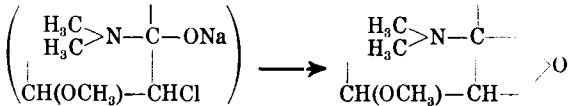
wollen wir den Gedankengang voranstellen, der uns bei den weiteren Abbauprozessen geleitet hat.

Nachdem die zur Aminogruppe nachbarständige Oxygruppe eine Eliminierung der Stickstoffgruppe unmöglich gemacht hat (vgl. Formel 6 und 7), die nach unseren früheren Mitteilungen einen direkten Beweis für die bisher nur indirekt bewiesene O-Brückenlagerung bedeutet hätte:



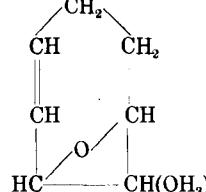
so mußten wir darauf bedacht sein, die Alkoholgruppe zu entfernen oder durch Substitution die unerwünschte Anhydrisierung zu vermeiden. Da unsere Versuche, die OH-Gruppe zu H zu reduzieren, über das gewünschte Ziel hinausgeschossen, in dem bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsaure auch die O-Brücke herausgelöst wurde, wovon weiter unten noch die Rede ist, so mußten wir den Weg der Substitution der OH-Gruppe beschreiben. Zu diesem Zweck schien uns die Alkylierung durch Methyl am geeignetsten. Da das aus begreiflichen Gründen mit Halogenmethyle nicht ohne weiteres durchzuführen war, machten wir den Umweg über das Chlorid. Wir chlorierten unsere Substanzen (Präparat vom Schmelzpunkt 53° und die öligen Isomeren in Form ihres Gemisches) mit Thionylchlorid und erhielten auch im Falle des Präparates vom Schmelzpunkt 53° das schön kristallisierte Chlorid vom Schmelzpunkt 45° (quadratische Tafeln). Von dem Gemisch der öligen Isomeren haben wir vorläufig nur das gemischte Chlorid erhalten. Die Chloride wurden im Rohr mit Natriummethylat umgesetzt. In beiden Fällen entstanden die Methyläther.

Wir kamen in folgender Weise dazu, zu erkennen, daß die Methyläther aus dem Präparat vom Schmelzpunkt 53° und den öligen Isomeren⁵⁾ nicht stereoisomere, sondern strukturisomere Verbindungen sind. Es ergab sich nämlich, daß ein Methyläther aus dem öligen Gemisch mit dem Umsetzungsprodukt identisch war, das wir durch Hofmannschen Abbau erhalten haben (vgl. Verbindung 7). Daraus ergibt sich, daß die Umsetzungen des Chlorides eines der öligen Isomeren folgendermaßen verlaufen sein muß:



Liegen diese Verbindungen (10, 11) in dem in Frage stehenden Isomerenpaar vor, so würde sich der Trimethylenoxirring verschieden gegen Natriummethylat verhalten, je nachdem, ob er eine Aminogruppe trägt oder nicht. Ähnliche Eigentümlichkeiten eines durch $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ substituierten Oxyringes lassen sich noch an anderen von uns erhaltenen Abbauproduktten des Scopolins erkennen, z. B. beim Hofmannschen Abbau von Substanzen nach Art der Verbindung 7 (vgl. Heß, B. 52, 1972 [1919]).

Trifft diese Überlegung zu, so mußte sich das kristallisierte Isomere (11) im weiteren Verlauf des Hofmannschen Abbaus typisch verschieden vom öligen Isomeren benehmen, denn die von uns angenommene Erklärung für den abnormalen Verlauf des Hofmannschen Abbaues am Desmethylscopolin ist charakterisiert durch die Haftstelle des Stickstoffs an dem Kohlenstoffatom (7), an dem auch die Sauerstoffbrücke herübergreift. Tatsächlich ist der Verlauf des Hofmannschen Abbaus unseres kristallisierten Isomeren auch ein völlig anderer. Entsprechend der vorstehenden Formel verläuft er normal. Die quaternäre Ammoniumbase des durch Umsatz des Chlorides mit Natriummethylat erhaltenen Methyläthers im Vakuum destilliert, liefert glatt Trimethylamin, das wir als Pikrat nachwiesen und einen stickstoffreien, ungesättigten Körper der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ von wunderbarem Aroma (Siedepunkt 70–71° [Bad 80°] 13 mm). Die Doppelbindung hat folgende Lage:



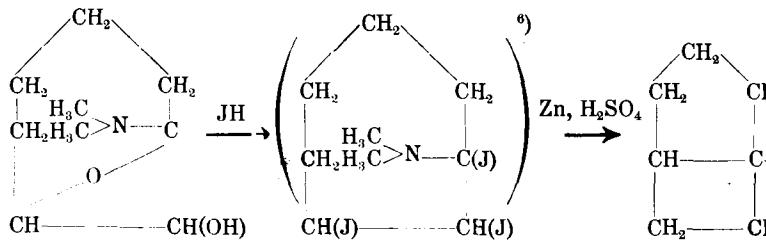
Wir haben bisher noch nicht die Hydroxylverbindung selbst dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Daß der Abbau indessen ebenso verlaufen wird, läßt die früher von uns angegebene Destillation der damals allerdings noch nicht reinen Präparate erkennen. Hier bestand immer ein Teil des Reaktionsproduktes aus stickstoffreier, ungesättigter Substanz.

Es gelang uns nun auch noch, einen zweiten Beweis für die Konstitution der Verbindungen 10 und 11 zu erbringen.

Ich erwähnte oben bereits, daß wir versucht haben, die Hydroxylgruppe in den Reduktionsprodukten des Hofmannschen Abbaues durch Wasserstoff zu ersetzen. Wir reduzierten mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 150–160° im Rohr und erhielten dann jodhaltige Re-

⁵⁾ Zum mindesten eines der beiden Isomeren (welches, ist noch nicht entschieden, da wir bisher nur die Mischung bearbeitet haben).

duktionsprodukte, die wir zur Entjodung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelten. Wir erhielten so in guter Ausbeute sauerstofffreie Reduktionsprodukte von der Zusammensetzung $C_9H_{17}N$ (Sdp. 165–166° norm. Druck). Das Reaktionsprodukt aus kristallisierten und öligen Isomeren ist identisch, wie das prächtig kristallisierte Pikrat (Schmelzpunkt 157–158°) zu erkennen gab. Es war auffallend, daß das sauerstofffreie Amin zwei Wasserstoffatome weniger enthält,

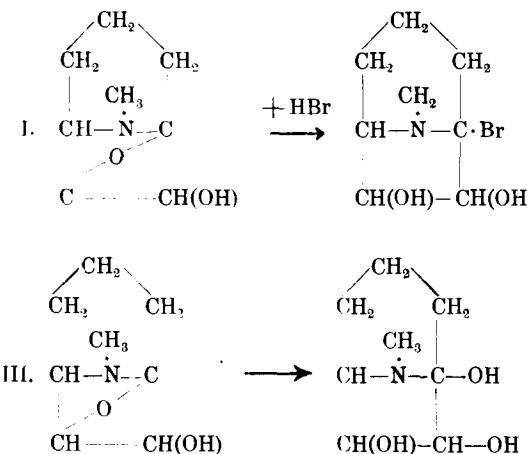


Durch die angegebenen Versuche ist die von uns gegebene Scopolinkonstitution weiterhin gestützt. Der direkte Beweis durch Abbau in der angegebenen Weise zum Suberonabkömmling ist aber noch nicht verwirklicht. Die experimentellen Grundlagen, zu diesem Ziel zu gelangen, sind jetzt gegeben, und wir hoffen, bald über dieses Ziel berichten zu können.

Anmerkung: Während der Drucklegung dieser Arbeit ist eine Abhandlung von I. Gadamer und F. Hammer erschienen⁵⁾, in der gegen meine Ergebnisse des Hofmannschen Abbaues des Scopolins Stellung genommen wird. Sind auch die Schlußfolgerungen von Gadamer und Hammer zum Teil durch die vorstehenden Ergebnisse überholt, so möchte ich doch kurz auf die erhobenen Einwände der Herren Autoren eingehen.

1. Herr Gadamer meint, daß die Spannung der Sauerstoffbrücke in meiner Scopolinformel so groß ist, daß die Brücke leichtestens aufgespalten werden müßte, die Aufspaltung durch Bromwasserstoffsäure erfolge aber nur mit schlechter Ausbeute. Wir haben gefunden⁶⁾, daß die Ausbeute quantitativ ist, so daß diese Begründung widerlegt ist. Trotzdem glaube ich, wir wissen zu wenig über den Zusammenhang von Spannungszuständen und Reaktionsgeschwindigkeiten, als daß man eine diesbezügliche Erörterung für Konstitutionsfragen schon heranziehen könnte.

2. Im gleichen Zusammenhang weist Herr Gadamer darauf hin, daß Pseudodesmethylscopolin gegen Bromwasserstoff widerstandsfähiger



Für meine Anschauung (I.) spräche die Bildung von optisch-aktivem Hydroscopolinbromid, für die Anschauung von Herrn Gadamer (II.) über das Scopolin spräche die Bildung von inaktivem Hydroscopolinbromid. Ich greife vorweg und komme auf die Bildung des Hydroxyhydroscopolins zu sprechen:

Für meine Scopolinformulierung (III.) wäre auch hier optisch-aktives Material zu erwarten, für die Gadamer'sche Anschauung (IV.) inaktives Material. Welches ist das Ergebnis? Bei der ersten Reaktion bildet sich entgegen meiner Formulierung inaktives Material, im zweiten Falle bildet sich entgegen der Gadamer'schen Formulierung aktives Material. Ich meine, man muß den Schluß ziehen, daß auf optischem Wege so eine Entscheidung nicht herbeigeführt werden kann. Herr Gadamer interpretiert indessen: der erstere Fall ist ein Beweis gegen die Heß'sche Formel, beim zweiten Fall ist Waldensche Umkehr eingetreten.

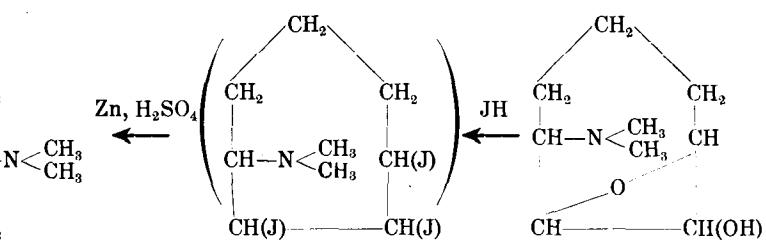
5. Zum Schluß wiederholt Herr Gadamer den von mir durchgeföhrten Hofmannschen Abbau im Vakuum an der isolierten

⁵⁾ Dieses hypothetische Zwischenprodukt sieht eine Halogenbindung am stickstofftragenden Kohlenstoffatom vor, wie sie von uns für das Hydroscopolinbromid gegeben worden ist.

⁶⁾ Ar. 259 110 [1921].

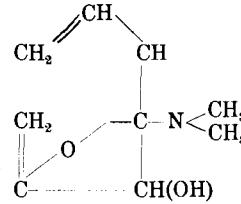
⁷⁾ Vgl. Heß, B. 51, 1011 [1918].

als im normalen Reduktionsverlauf zu erwarten war. Die Verbindung enthielt nun keine Doppelbindung, sie war gesättigt. Die Reduktion, und zwar vermutlich die Entjodung durch Zink und Schwefelsäure, ist also unter Ringschlußbildung vor sich gegangen. Es hat sich ein bicyklisches Ringsystem gebildet, dessen Konstitution aus der Tatsache, daß es aus beiden Isomeren entsteht, mit einer gewissen Sicherheit gefolgert werden darf:



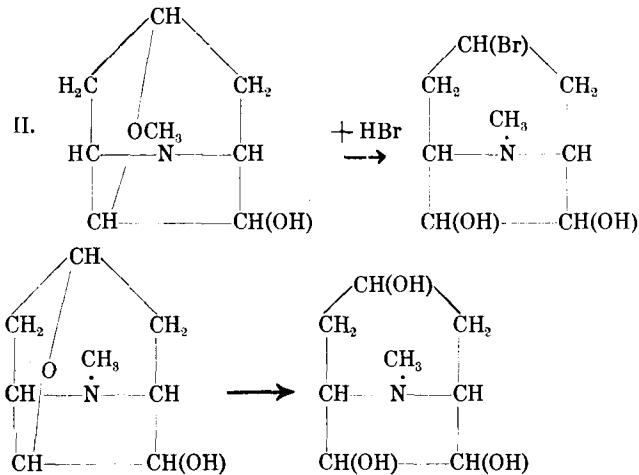
ist als Scopolin. Mir selber war dies bereits aufgefallen, wie ich S. 1950 meiner Abhandlung IV.⁸⁾ über Scopolin hervorgehoben habe. Auch hier ist zu erwähnen, daß die Reaktionsfähigkeit nach der Entspannung durch Öffnung des Scopolinsiebenringes eine ganz andere sein kann, als im Gebilde mit zwei Brücken. Also auch hier läßt sich nichts voraussagen, und wir müssen die Experimente sprechen lassen.

3. Die erörterten stereochemischen Beanstandungen von Herrn Gadamer sind mir unverständlich. Eine Verbindung vom Typus:

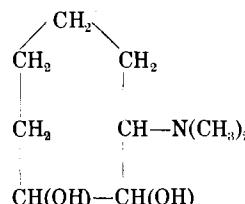


kann selbstverständlich in zwei diastereomeren Formen (α - und β -Reihe) vorkommen. Es setzt dies voraus, daß bei der Ringsprengung Umlagerung an Kohlenstoff Atom 7 stattgefunden hat¹⁰⁾.

4. Als entscheidenden Versuch gegen meine Formulierung führt Herr Gadamer die Wirkungsweise von Bromwasserstoffsäure auf I-Scopolin an:



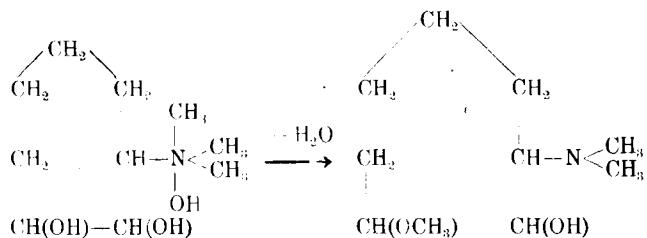
I-drehenden Komponente des Scopolins, bestätigt meine Ergebnisse und deutet den Vorgang im Sinne seiner Scopolinformulierung. Ich möchte hier im einzelnen nicht näher darauf eingehen, um so weniger als unsere oben mitgeteilten Versuche bewiesen haben, daß in den Produkten des Hofmannschen Abbaues entgegen der Annahme Gadamers die Äthylenoxydbrücke noch vorhanden ist. Ich glaube auch einwandfrei dargetan zu haben, daß Verbindungen vom Typus



den Hofmannschen Abbau in normaler Weise geben und daß damit auch der Erklärung von Herrn Gadamer für die von uns aufgefundene Alkylierung beim wiederholten Hofmannschen Abbau der Boden entzogen ist.

⁸⁾ B. 52, 1947 [1919].

¹⁰⁾ S. Heß, Zeitschr. Elektr. 26, 235, Anmerkung [1920].



Man müßte übrigens beim Hofmannschen Abbau von Hydraminen auch sonst O-Alkyläthern begegnen.

Es ließe sich noch einiges mehr gegen die Ausführungen der Herren Autoren sagen. Wir kommen erst an anderer Stelle bei der Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse darauf zu sprechen. Ich schließe hier vorläufig die Erwiderung ab. Sie zeigt, daß die Gadamerischen Einwände durch kein neues Experiment gestützt werden können. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, Herrn Kollegen I. Gadamer zu bitten, mir die Bearbeitung des Scopolins, wenigstens bezüglich des Hofmannschen Abbaus und der sich im Rahmen unserer Versuche ergebenden Gesichtspunkte, weiter zu überlassen. [A. 141.]

Arsendoppelröhren.

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Instituts für Infektionskrankheiten „Robert Koch“ in Berlin.)

Von GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. 6./7. 1921.)

Für den zuverlässigen Nachweis sehr kleiner Arsenmengen hat sich trotz mehrerer anderer Versuche das alte Verfahren von Marsh-Liebig in einer die Fehlerquellen möglichst ausschaltenden Form immer wieder bewährt. Vor mehreren Jahren habe ich meine in der Beziehung angestellten Versuche in dieser Zeitschrift¹⁾ ausführlich beschrieben. Der durch die Art des Nachweises bedingte Verbrauch von Glühröhren, die für empfindliche Proben aus besonderem Glase und mit besonderer Sorgfalt angefertigt werden müssen, war bei den früheren Glaspreisen wenig bedenklich. Der Preis dieser Röhren, der etwa 25 oder 30 Pf. betrug, ist aber neuerdings der allgemeinen Umwertung entsprechend auf mehr als das Zehnfache gestiegen, so daß er sich bei größeren Versuchsreihen recht unangenehm bemerkbar machen kann.

Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sein sollte, mit einer einzigen Röhre, die bisher für zwei Versuche geeignet war, vielleicht noch mehr Proben auszuführen. Hat sich der Arsenspiegel sehr schnell abgeschieden, so daß nur recht kurzes Glühen notwendig war, so wird man, nach Vertreiben des Spiegels durch gelindes Erwärmen, die Röhre an derselben Stelle auch ein zweites Mal erhitzten können. Das wird aber nur in Ausnahmefällen möglich sein, da meistens ein längeres Erhitzen auf die Dauer von ein bis zwei Stunden notwendig ist und die Röhre dann ein nochmaliges Glühen an derselben Stelle nicht verträgt. Wollte man die Leistungsfähigkeit der Röhren dadurch erhöhen, daß man sie an mehr als zwei Stellen auszieht, so würde dadurch die Zerbrechlichkeit zu groß und der gewünschte Erfolg wieder hinfällig werden. Nun kann man aber auf andere Weise zum Ziele kommen,

indem man durch nur geringe Änderung der Gestalt der Glühröhre diese für vier Einzelversuche brauchbar macht.

Diese wegen ihrer doppelten Leistungsfähigkeit als Arsendoppelröhren bezeichneten, aus bestem böhmischen Hartglase hergestellten Röhren haben die Gestalt und Abmessungen, wie sie in beistehender Abbildung angegeben sind. Auf das etwas verjüngte Anfangsteil A (außen 5 mm, innen 3 mm) von 5 cm Länge folgt eine gleich lange Strecke ursprünglicher Rohrweite B (außen 8 mm, innen 5 mm), dann die erste Verengung C (außen 2 mm, innen 1,2 mm) von ebenfalls 5 cm Länge; darauf eine 7 cm lange Strecke D von ursprünglicher Rohrweite, der sich die zweite Verengung E von wiederum 5 cm Länge anschließt. Es folgen nochmals eine Strecke ursprünglicher Rohrweite von 5 cm Länge F und eine gleich lange, etwas verjüngte Strecke G, die dann in die Verengung H von ebenfalls 5 cm Länge ausläuft. Die Gesamtlänge der Röhre beträgt somit etwa 42 cm; die früheren Röhren waren ungefähr ebenso lang. Mit Rücksicht auf eine bequemere und sicherere Verpackung bleibt das verengte Rohrende H gerade gerichtet. Will man bei länger fortgesetzten Glühversuchen das Rohrende nach unten richten, um das Eindringen von Luft zu erschweren, so ist das durch Umbiegen nach Erweichen mit einer kleinen Flamme leicht auszuführen.

Die Doppelröhre wird nun zunächst in der gleichen Weise benutzt wie die bisher gebrauchten Röhren, indem man das Ende von A mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens in das Calciumchloridrohr des Marshschen Apparates einsetzt, F in eine Klammer einspannt, die Spitze bei h abbricht und dann, wenn durch Wasserstoff alle Luft aus dem Gefäßinnern vertrieben ist, zuerst B dicht vor der Verengung bei b, für den zweiten Versuch D dicht vor der Verengung bei d glüht.

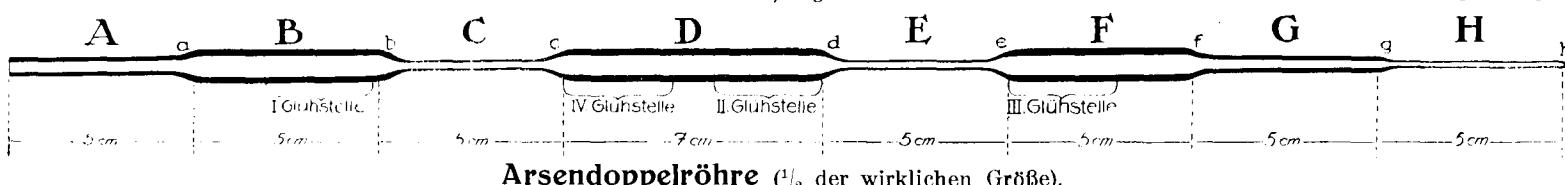
Nach Beendigung der beiden Versuche wird die Röhre aus dem Calciumchloridrohr herausgenommen, mit einer Feile oder einem Glasmesser bei g geritzt, H abgebrochen und die Bruchstelle bei g durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme rund geschmolzen. Andererseits wird A an der Stelle bei a in der Glühlöffnung bis zum Erweichen geglüht und außerhalb der Flamme zu einer Verengung ausgezogen, wie es H war, und das (zum Anfassen beim Ausziehen) benutzte Ende von A abgeschmolzen. Auf diese Weise hat man die Röhre für zwei neue Versuche in umgekehrter Richtung brauchbar gemacht. Das Ende von G wird mit Gummistopfen im Calciumchloridrohr befestigt. Dann führt man den dritten und den vierten Versuch durch Glühen von F dicht vor e und von D dicht vor c aus.

Beim Nachweis sehr kleiner Arsenmengen werden sich die Arsenspiegel, je zwei in C und in E, gegenseitig nicht stören. Sollten bei den ersten beiden Versuchen Arsenspiegel von etwas größerer Ausdehnung entstanden sein, so kann man sie leicht durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme wieder verflüchtigen und so die Verengungen C und E in ihren ganzen Längen für die neuen Arsenspiegel frei machen.

Diese Arsendoppelröhren habe ich in meinem Laboratorium seit mehreren Monaten bereits im Gebrauch; sie haben sich aufs beste bewährt. Da der Preis derselbe ist wie derjenige der bisher üblichen Röhren, so spart man auf diese Weise für die gleiche Anzahl Versuche die Hälfte der Kosten.

Die Röhren werden in zuverlässiger Ausführung (wie auch die übrigen zum Arsennachweis nach Marsh-Liebig erforderlichen Glasgeräte) von der Firma Otto Pressler in Leipzig, Brüderstraße 55, geliefert.

[A. 159.]



Arsendoppelröhre (1/2 der wirklichen Größe).

Chlormagnesium im Kesselspeisewasser.

Von H. OST.

(Eingeg. 8./7. 1921.)

Es ist bekannt, daß eine eindampfende Lösung von Chlormagnesium, wenn sie die Konzentration von 40—50%, etwa $MgCl_2 + 6H_2O$ entsprechend, erreicht hat, über 106° Salzsäure abzuspalten beginnt; aber nicht jeder Fachchemiker weiß, daß eine verdünnte Lösung auch bei 183° (10 at) dies nicht tut. Noch immer wird eine Schädigung von Dampfkesseln durch salzreiche Abwässer von Kaliwerken der aus ihrem Chlormagnesium angeblich entwickelten Salzsäure zur Last gelegt, obgleich viele wissenschaftliche Versuche und praktische Erfahrungen dieser Annahme widersprechen¹⁾; und kürzlich schreibt Blumenthal²⁾: „Eine sehr stark korrodierend wirkende Verbindung ist das in manchen Wässern vorkommende Magnesiumchlorid, welches sich unter dem

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 18 (1905), 416.

²⁾ Vogel, Die Abwässer der Kaliindustrie, Gebr. Bornträger, 1913, S. 250—352.

³⁾ Blumenthal, diese Zeitschrift 1921, I, 190.

Einfluß der hohen Kesseltemperatur in Magnesiumoxychlorid und Salzsäure zersetzt, nach der Formel: $MgCl_2 + H_2O = MgClOH + HCl$; die sich hierbei bildende Salzsäure wirkt direkt lösend auf Eisen.“ Dieser Satz veranlaßt mich, auf meine Versuche vom Jahre 1902 hinzuweisen, welche diese Frage eingehend geprüft und beantwortet haben³⁾. Ich sehe hier ab von der Beförderung der Rostbildung bei Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure durch die meisten Salze, welche $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ u. a. mit dem Chlormagnesium teilen, und gebe nur die wichtigsten Versuche mit sauerstoff- und kohlensäurefreien Speisewässern im Auszug wieder.

1. In einem sorgfältig gereinigten Kruppschen Flußeisenkessel von 2,6 l Inhalt entwickelte destilliertes Wasser schon bei 100° Wasserstoff, mehr bei 183° (10 at), und die Kesselwand bedeckte sich mit einem dünnen Überzug von schwarzem Eisenoxydul, natürlich ohne daß Eisen gelöst wurde. 2. Bedeutend mehr Wasserstoff entwickelte sich, wenn 5prozentige Lösungen von KCl , $NaCl$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder $MgSO_4$, bei 10 at Druck (183°) binnen 2 h auf 10% Gehalt eingedampft wurden; es entwichen bis 155 ccm Wasserstoff, und ent-

³⁾ Ost, Chemikerzeitung 1902, 819, 845; 1903, 87.