

341. A. Miolati: Zur Kenntniß des Parafuchsins.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ueber die Constitution der Fuchsinfarbstoffe gehen die Ansichten trotz der zahlreichen Untersuchungen und Discussionen noch auseinander. Nach den grundlegenden Arbeiten von E. und O. Fischer wurde allgemein angenommen, dass beim Uebergange des *p*-Rosanilins in seine gefärbten Salze mit dem Verluste der Elemente des Wassers eine Bindung des Methankohlenstoffatoms mit dem fünfwerthigen Stickstoffatom einer in der Parastellung befindlichen Amido-gruppe des Triphenylmethans stattfindet.



Eine andere bemerkenswerthe Auffassung vertrat R. Nietzki in seiner Chemie der organ. Farbstoffe 1889, S. 87, wonach die Rosanilinfarbstoffe als substituirte Chinonimidderivate zu betrachten wären, so z. B. würde dem *p*-Fuchsin die Formel

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH} \cdot \text{HCl}$
zukommen.

Nach einer dritten sehr abweichenden Ansicht von Rosenstiehl und von V. v. Richter seien die Fuchsine überhaupt nicht salzaure Salze von Aminen, sondern Salzsäureester amidirter tertiärer Alkohole; das Parafuchsin besässe danach die folgende Atomverkettung:



Auf die Gründe, welche für und gegen jede dieser Formeln sprechen, einzugehen, liegt nicht in der Natur dieses Aufsatzes; ich will hier nur die Resultate einiger Versuche kurz angeben, welche vielleicht für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Fuchsinfarbstoffe von einigem Interesse sein können.

Die Anregung, meine Aufmerksamkeit auf diese Frage zu richten, verdanke ich Hrn. Prof. Lunge, welcher mir auch chemisch reines von Prof. Laubenheimer in Höchst zur Verfügung gestelltes Parafuchsin übermittelte. Ich möchte an dieser Stelle den genannten Herren meinen besten Dank aussprechen.

Aus den oben angegebenen Formeln lässt sich ableiten, dass sich das Fuchsin gegenüber dem elektrischen Strom in zweierlei Sinne prinzipiell verschieden verhalten müsste. Während nach den Formeln von E. und O. Fischer und von Nietzki das Fuchsin als salzaures Salz einer Base elektrolytisch dissociirt sein, also leiten sollte, müsste es dagegen nach der Rosenstiehl'schen Auffassung, analog den anderen organischen Verbindungen, ein Nichtelektrolyt sein. Die

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit war also ein Mittel zur Entscheidung der Frage.

Die Messungen wurden nach der bekannten Methode mit den gewöhnlichen Apparaten und bei der Versuchstemperatur von 25° ausgeführt.

Molekulare Leitfähigkeit des salzsauren Pararosanilins,



ν	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
100	45.90	46.04	45.97
200	46.43	46.42	46.43
400	46.94	46.95	46.95

Wie man sieht, ist das Pararosanilin eine sehr starke Base. Die Leitfähigkeit seines salzsauren Salzes ist weit geringer z. B. als diejenige des salzsauren Chinaldins (ungefähr die Hälfte), der stärksten Base, welche J. Walker¹⁾ gemessen hat. Aus der sehr geringen Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung kann man folgern, dass die hydrolytische Dissociation jedenfalls ganz untergeordnet ist; denn wäre dies nicht der Fall, so sollte mit zunehmender Menge des Wassers die Menge der freien Säuremoleküle stark zunehmen, was nicht stattfindet. Eine directe Messung der hydrolytischen Dissociation nach den bekannten Methoden, durch Inversion des Rohrzuckers oder durch Verseifung des Methylacetats, war wegen der intensiven Färbung der Lösung nicht gut möglich.

Das Verhalten des *p*-Fuchsins gegenüber dem elektrischen Strom wird aber von der Rosenstiehl'schen Formel gar nicht erklärt, sondern steht im Gegentheil mit ihr direct in Widerspruch. Ich möchte hierzu noch bemerken, dass man der neuerdings von Rosenstiehl²⁾ aufgefundenen Thatsache, dass das *p*-Rosanilin vier und nicht nur drei Moleküle Halogenwasserstoffsäure fixiren kann, für die Begründung seiner Auffassung keinen allzu grossen Werth beilegen darf, weil gewisse Beobachtungen darauf hindeuten, dass die Imidoäther, R. C(OR')=NH, nicht nur ein, sondern auch zwei Moleküle Salzsäure zu binden vermögen³⁾. Dass die Formel von Nietzki das oben angeführte Verhalten vielleicht etwas besser erklären könnte als die Formel von E. und O. Fischer, will ich nicht als einen Grund betrachten, um die erstere Formel der letzteren vorzuziehen. Was ich bewiesen habe, ist nur, dass das Chlor in einer Lösung von *p*-Fuchsin als Ion vorhanden ist, was von einer elektrolytischen und nicht von einer hydrolytischen Dissociation bedingt ist.

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie 4, 333. ²⁾ Compt. rend. 116, 193.

³⁾ Pinner, Die Imidoäther Berlin 1893.

Ich will am Schluss nur noch anführen, dass nur das einsäurige Salz des *p*-Rosanilins in wässriger Lösung beständig und schon das zweisäurige hydrolytisch fast vollkommen gespalten ist. Eine Lösung eines Moleküls *p*-Fuchsin und eines Moleküls Salzsäure gab bei der Untersuchung folgende Werthe:

ν	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
100	311.6	314.7	313.2
200	346.4	347.0	346.7

Die Bedeutung dieser Werthe ist leicht zu erkennen. Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit hier mit der Verdünnung bedeutend zu, da die hydrolytische Dissociation in diesem Falle vorherrscht.

342. O. Brunck: Ueber Ozonbildung bei hohen Temperaturen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bevor der comprimirte Sauerstoff seinen Einzug in die Laboratorien hielt, war es fast überall gebräuchlich, dieses Gas durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein darzustellen, eine Methode, die auch jetzt noch vielfach in Gebrauch ist. Es ist nun eine bekannte Thatsache, dass der auf diese Weise erzeugte Sauerstoff einen intensiven, chlorartigen Geruch besitzt, und es existiren auch zahlreiche Angaben in der Literatur über den Chlorgehalt des so dargestellten Gases. Erdmann und Marchand¹⁾ geben an, dass der aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff einen starken Geruch nach Chlor habe und Lakmuspapier bleiche, finden es aber auffällig, dass Marignac, der diese anscheinend bedeutenden Mengen von Chlor quantitativ bestimmte, aus 50 g chlorsaurem Kali nur 3 mg Chlorsilber erhielt. Nach Schönbein²⁾ liefert obiges Gemenge noch weit unter dem Schmelzpunkte des Chlorats nachweisbare Mengen von Chlor. Chevreul³⁾ wurde durch die Beobachtung, dass Quecksilber in Berührung mit frisch entwickeltem Sauerstoff sich mit einem Häutchen überzog, darauf aufmerksam, dass derselbe einen fremden Bestandtheil enthalte, den er ebenfalls als Chlor anspricht. Auch Poggendorff⁴⁾, Vogel⁵⁾ Löwe⁶⁾ und andere erwähnen den Chlorgehalt von auf verschiedene, Weise erzeugtem Sauerstoff.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, 274.

²⁾ Pogg. Ann. 176, 9.

³⁾ Compt. rend. 29, 296.

⁴⁾ Pogg. Ann. 177, 17.

⁵⁾ Rep. Pharm. [3] 3, 145.

⁶⁾ Pogg. Ann. [2], 176.