

**203. A. Hantzsch: Zur Constitution der Thionin- und Azoxin-Farbstoffe.**

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Zu der jüngst erschienenen gleichbetitelten Arbeit des Hrn. Kehrmann<sup>1)</sup> sei nur eine kurze und hoffentlich letzte Bemerkung zur Wahrung meines Standpunktes gestattet.

Ich habe nie bestritten, dass Kehrmann's Thionium- und Oxonium-Formeln für Farbstoffe, wie Methylenblau und Meldola-Blau, im Principe möglich seien, sondern nur nachgewiesen, dass diese Auffassung durch die bisher bekannten Thatsachen, einschliesslich des von Hrn. Kehrmann beigebrachten neuen Beobachtungsmateriales, nicht nur nicht bewiesen, sondern sogar weit weniger wahrscheinlich ist, als die alte Auffassung dieser Farbstoffe als chinoïde Ammoniumsalze. Wenn also Hr. Kehrmann in seiner neuesten Arbeit einige recht bemerkenswerthe neue Thatsachen mittheilt, die den bis dahin mit Recht zu betonenden, sehr grossen Abstand zwischen den weitgehend hydrolysirten, unzweifelhaft echten chinoïden Thioniumsalzen und den nicht hydrolysirten, unzweifelhaft echten chinoïden Ammoniumsalzen verringern, so wird damit nicht, wie Hr. Kehrmann (l. c. S. 924) meint, mein »Hauptargument« gegen seine Auffassung entkräftet, sondern es wird seine Auffassung nur, wie ich gern anerkennen will, weniger unwahrscheinlich. Aber wesentlich ist: Selbst wenn Hrn. Kehrmann der Nachweis von der Existenz unzweifelhafter (nicht amidirter) Thioniumsalze vom Verhalten des Methylenblaus gelingen sollte und er die mit seiner Auffassung unvereinbare jetzige Formel des Methylenazurs durch eine andere ersetzen würde, so wären selbst dann seine Thionium- und Oxonium-Formeln für die obigen Farbstoffe noch nicht bewiesen, sondern nur den alten Ammoniumformeln gleichwerthig. Denn dann wäre erst noch zu beweisen, dass die Ersteren den Letzteren überlegen sind. So lange also diese Nachweise noch fehlen, so lange sind die chinoïden Ammoniumformeln vorzuziehen; denn man kennt eben zwar echte chinoïde Ammoniumsalze und freie Ammoniumbasen vom Verhalten der Methylenblau-Salze und der Methylenblau-Base, aber man kennt auch jetzt noch keine unzweifelhaften chinoïden Thioniumsalze und Thionumbasen von demselben Verhalten.

So wird also kein objectiver Beurtheiler der Erklärung des Hrn. Kehrmann (obgleich sie jetzt viel weniger bestimmt als früher gefasst ist) zustimmen können, er habe bewiesen, dass seine Formeln

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 914—926 [1906].

im allgemeinen entschieden vorzuziehen seien (l. c. S. 926); man wird ihm nur darin beipflichten, dass voraussichtlich gewisse Farbstoffe dem Oxonium- und Thionium-Typus und andere dem Ammoniumtypus entsprechen dürften, was durchaus meinen Anschauungen entspricht, wonach das negative Radical stets an der positivsten Stelle des Moleküls fixirt wird. Sollte Hrn. Kehrmann durch seine von mir in vollem Umfang anerkannten, schönen, experimentellen Untersuchungen der oben mit Recht geforderte Nachweis gelingen, so würde ich bereitwilligst auch seine Formeln für die Methylenblau-Farbstoffe annehmen; denn mein Einspruch bezieht sich, wie wohl auch der von O. Fischer und E. Hepp, nur darauf, dass nicht eine ältere, durch alle Thatachen gut fundirte Auffassung durch eine neue, bisher weniger wahrscheinliche verdrängt werden darf. Dieser Einspruch ist auch jetzt noch voll berechtigt, sodass ich auf untergeordnete Meinungs-Differenzen<sup>1)</sup> nicht einzugehen brauche.

#### **204. Otto Schmidt und Rudolf Böcker: Ueber die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffsauerstoffverbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. März 1906.)

Die Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche in Form von Salpetersäure und salpetriger Säure in der chemischen Grossindustrie und als Salpeter in der Landwirthschaft in gewaltiger Menge verbraucht werden, entstammen bekanntlich fast ausschliesslich den grossen Salpeterlagern Südamerikas, deren Vorrath nahezu erschöpft

1) Für die einzige thatsächliche Differenz, dass Anilidophenazthioniumchlorid nach Kehrmann leicht, nach meinen Beobachtungen schwer in Wasser löslich ist, bringt Ersterer jetzt die Aufklärung; er giebt an (l. c. S. 920), dass das Salz leicht löslich ist, »wenn man dafür sorgt, dass das Wasser  $\frac{1}{100}$  vom Gewicht des angewendeten Farbstoffs an freier Salzsäure enthält«. Das Salz löst sich also, klarer ausgedrückt, leicht nur in angesäuertem Wasser, nicht aber in reinem Wasser, worin ich es für Leitfähigkeitsbestimmungen natürlich lösen musste. Somit bleibt meine Angabe richtig. Und wenn Hr. Kehrmann S. 921 sagt, wie ich seine Angabe als unrichtig bezeichnen könne, sei ihm nicht verständlich, so muss ich darauf erwidern, dass es mir nicht verständlich ist, wie man bei Löslichkeitsbestimmungen reines und angesäuertes Wasser identificiren kann.