

hinweg-destillirt; je nach Bedarf schaltet man den rückwärtigen Ofen wieder für kurze Zeit ein und rückt mit demselben der Substanz näher, rollt ihn schliesslich auch ganz über das Schiffchen und führt die Verbrennung auf diese Weise zu Ende. Es lassen sich also mit dem Heraus-Ofen nicht nur schwer und schwerst verbrennliche Körper, wie ich das in meiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung bereits kurz erwähnte, sondern auch die leichtflüchtigsten leicht und einwandfrei verbrennen; nimmt man hierzu noch die übrigen Vorzüge dieses Apparates, die ich an dieser Stelle nicht noch einmal wiederholen möchte, in Betracht, so ergiebt sich, dass dieser elektrische Verbrennungsofen den entsprechenden Gasapparaten etwa ebenso weit überlegen ist, wie das elektrische Licht dem Gaslicht, und — meiner Ueberzeugung nach — dürften alle jene Forscher, die auch nur 1—2 Mal mit diesem eleganten Apparate gearbeitet haben, kaum je mehr zu dem alten Gasofen zurückkehren.

359. H. Euler: Ueber Pseudosäuren. Antwort auf Hrn. Hantzsch' Kritik.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 25. Juni 1906.)

Meine neuliche Mittheilung¹⁾ über obiges Thema hat Hrn. Hantzsch Gelegenheit gegeben, seine Arbeiten und Anschaungen über Pseudosäuren zu erläutern²⁾. Seine Kritik enthält eine sehr ausführliche Besprechung einzelner zwischen uns bestehender Divergenzen — ich werde auf dieselben gelegentlich einer späteren Mittheilung in Zusammenhang mit neuem Versuchsmaterial zurückkommen können —, dagegen finde ich nicht die erhoffte präzisere Darstellung des Hantzschschen Standpunktes hinsichtlich der hauptsächlichen Punkte.

Meine Antwort muss sich auf das Wesentliche beschränken: Sie soll die Sätze des Resumés, das ich in der kritisirten Arbeit gab, vertheidigen und stützen — denn ich kann nicht sehen, dass Hr. Hantzsch etwas zu ihrer Widerlegung beigebracht hat.

Was ich auf Grund fremder und eigener Versuche behauptet habe, ist Folgendes:

1. Die Hantzsch'schen Merkmale entbehren der theoretischen Begründung. Hierauf ist Hr. Hantzsch, soviel ich sehen kann, nicht näher eingegangen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1607 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 39, 2098 [1906].

2. Diesen Merkmalen kommt nicht der Charakter entscheidender Kriterien zu. Ich freue mich, hierin jetzt Uebereinstimmung mit Hrn. Hantzsch constatiren zu können; denn er sagt l. c. S. 2110:

»Hervorzuheben ist aber: Keiner der obigen Sätze ist in dem Sinne umzukehren und zu verallgemeinern, dass er für alle Pseudosäuren gültig wäre.«

Wie aber dann derselbe Autor mit diesen Kriterien die Zugehörigkeit von Körpern zu den Pseudosäuren beweisen will, ist mir nicht verständlich; ich hätte geglaubt, dass derartige Regeln ohne allgemeine Gültigkeit eine Thatsache höchstens mehr oder weniger wahrscheinlich machen können.

3. Die einzelnen Kriterien theilt Hr. Hantzsch von jetzt ab in 2 Gruppen: »Nur hinweisende, nicht beweisende« sind Veränderlichkeit des Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit, abnorm geringer Rückgang der Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol und Existenz abnormer Hydrate. Auch hierin pflichte ich Hrn. Hantzsch bei, der jetzt hinsichtlich des Alkohol-Einflusses auf die Leitfähigkeit meiner Auffassung beitritt; auch ich halte diese Kriterien für »von minderer Bedeutung« und kann sofort zu denjenigen übergehen, welche Hr. Hantzsch als »wichtigste primäre Charakteristica« bezeichnet.

a) Langsame Neutralisationsphänomene.

b) »Abnorme Hydrolyse«. Dieses Kriterium schien mir so wichtig, dass ich bei der Besprechung der Hantzsch'schen Pseudo-elektrolyte diejenigen Säuren, welche dieses Phänomen zeigen, von denen geschieden habe, welche sich in dieser Hinsicht normal verhalten. Gegen diese Eintheilung polemisirt Hr. Hantzsch, »da bei den Nitroderivaten ein continuirlicher Uebergang vorhanden ist von den sehr schwach sauren, noch phenolähnlichen Mononitrokörpern bis zu den als äusserst starke Säure dissociirten Trinitrokörpern«. Ein solcher Einwand trafe überhaupt jede Eintheilung, ich erinnere nur an diejenige in schwache und starke Säuren, welche trotz aller möglichen Uebergänge durchaus gebräuchlich und zweckmässig ist.

Ich habe Hrn. Hantzsch gegenüber geltend gemacht, dass noch nichts dadurch gewonnen ist, dass man Körper, welche »abnorme Hydrolyse« zeigen, als Pseudosäuren oder Pseudobasen bezeichnet, denn aus Hrn. Hantzsch' »Theorie« hat sich die abnorme Hydrolyse keineswegs berechnen lassen. Diesen Mangel hat nun Hr. Hantzsch auch erkannt; er schreibt (l. c. S. 2108):

»Aber auch wenn dieser Nachweis (dass eine Pseudosäure ein amphoterer Elektrolyt ist) gelingen sollte, was ich für möglich halte und nur begrüssen würde, weil damit auch Einsicht in das Wesen der abnormalen Hydrolyse gewonnen werden dürfte . . . , so würde dieses Ergebniss nicht zu einer Divergenz, sondern zu einer Convergenz führen.«

Das in diesem Citat berührte Verhältniss zwischen amphoterem Elektrolyt und Pseudosäure führt uns zu Hrn. Hantzsch' Polemik über Kakodylsäure. Meine von ihm beanstandete Aeusserung war durch folgende Stellen veranlasst:

Diese Berichte 37, 1082 [1904]: »Kakodylsäure verhält sich garnicht wie eine normale Base, sondern erinnert eher an einen polyvalenten Alkohol, dem sie ja auch in der Form des Trihydrates $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3$ vergleichbar ist. Jedenfalls geht aber hieraus hervor, dass die sogenannte basische Natur der Kakodylsäure das Product verschiedener, anscheinend recht complicirter Factoren ist. Es sind aber auch Anzeichen dafür vorhanden, dass schon in der wässrigen Lösung der Kakodylsäure Veränderungen vorgehen. Wie Zawidzki berichtigt hat, besitzt die Kakodylsäure als Base (und wahrscheinlich auch als Säure) einen abnormen Temperaturcoefficienten. Dies ist nach meinen Untersuchungen ein Charakteristicum für solche Pseudosäuren und Pseudobasen, welche »Ionisationsisomerie« zeigen, oder allgemeiner: ein Charakteristicum für irgend welche intramolekulare Veränderung in wässriger Lösung.«

Diese Berichte 37, 2707 [1904]: »Auf die Bemerkungen des Hrn. v. Zawidzki zur vierten Frage, d. h. zu meiner recht wahrscheinlichen Annahme, dass die Kakodylsäure in wässriger Lösung und bei der Salzbildung intramolekulare Veränderungen erfahren dürfte, zu erwidern verzichte ich. Es genügt mir, die Thatsache festgestellt zu haben, dass für die angeblichen Beweise v. Zawidzki's für die sogenannte basische Natur der Kakodylsäure dasselbe gilt wie für seine früheren angeblichen Beweise von ihrer Abnormalität als Säure. Beide sind unrichtig.«

In der citirten Polemik hatte J. v. Zawidzki von Anfang an Hrn. Hantzsch gegenüber die Eigenschaft der Kakodylsäure als amphoterer Elektrolyt verfochten. Die »sogenannte basische Natur« der Kakodylsäure und sogar ihr Zahlenwerth wurden bekanntlich bald darauf von J. Johnston¹⁾ vollständig bestätigt.

In seiner Kritik schreibt Hr. Hantzsch (S. 2102):

»Mir eine solche Auffassung zu supponiren, ist schon deshalb widersinnig weil im Molekül der Kakodylsäure die conditio sine qua non für Pseudosäuren fehlt, eine intramolekulare Umlagerung überhaupt nicht möglich ist.«

Ich gestehe gerne, dass mir dieser feinere Unterschied zwischen »intramolekularer Veränderung« und »intramolekularer Umlagerung« entgangen war. Besonders scharf kann ich ihn auch jetzt noch nicht finden.

Was Hrn. Hantzsch' Bemerkung angeht, dass erst in einem Fall bei einem Oxim und bei keinem Oximidoketon die amphotere Natur nachgewiesen ist, kann ich versichern, dass es nicht bei diesem einen Fall bleiben wird.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3625 [1904].

Durch einige Messungen hatte ich gefunden, dass violursaures Anilin normal hydrolysirt ist, und durch eine kleine Rechnung (S. 1614 meiner Arbeit) geprüft, wie angenähert Hantzsch' Annahme richtig sein könne, dass der nicht dissociirte Theil der (gelösten) Violursäure eine andere Constitution besitzt, als die in Lösung befindlichen Ionen. Es hatte sich gezeigt, dass wenn auch nur 99 pCt. der undissociirten Violursäure als Pseudosäure in Lösung sind, die echte Violursäure beinahe doppelt so stark wie Monochloressigsäure sein muss. Zu Hrn. Hantzsch' Entgegnung (S. 2107 Anm.), dass er die echte Violursäure mit der Chloranilsäure vergleichen möchte, welche, gleich den stärksten Mineralsäuren, viele tausend Mal so stark als Chloressigsäure sei, möchte ich nur erwidern, dass ich diese Auffassung allerdings nicht erwartet hätte; ob dieselbe von noch jemand getheilt wird, möchte ich nicht discutiren. Aber ich kann mittheilen, dass auch diazobenzolsaure Salze normal hydrolysirt sind, und es wäre auch in Rücksicht auf später mitzutheilende Messungen von Hydrolysen interessant zu erfahren, ob Hr. Hantzsch auch »echte Diazobenzolsäure« für ebenso stark wie Mineralsäuren hält.

c) Die »Ammoniakreaction«. Ich hatte unter genauer Angabe meiner Arbeitsmethode und sämmtlicher Concentrationen meine Versuche beschrieben, bei welchen sich Diazobenzolsäure genau wie Benzoësäure verhielt, und geschrieben: »das gegentheilige Resultat bleibt noch aufzuklären«. Ich hatte gehofft, dass Hr. Hantzsch im Interesse der Sache — er hält die Ammoniakreaction im allgemeinen für wichtig¹⁾ — mit der gleichen Genauigkeit seine Versuchsbedingungen und Concentrationen angeben würde. Statt dessen erwähnt Hr. Hantzsch nur, dass ich »mit relativ grossen Mengen Benzolösungen von Ammoniak« — es waren 0.5 ccm einer ebenfalls tropfenweise zugesetzten 0.03-n. Lösung von Ammoniak! — gearbeitet habe und spricht von »unrichtig angestellten Versuchen«. Ich halte diese Art, experimentelle Divergenzen zu behandeln, nicht für nützlich und würde aufrichtig bedauern, solche in Zukunft nicht mit Hrn. Hantzsch discutiren zu können, falls sich Hr. Hantzsch nicht entschliessen könnte, meine Beobachtung deutlich für richtig oder für falsch²⁾ zu erklären und die Concentration des benzolischen Ammoniaks bei denjenigen Versuchen anzugeben, welche er mit seinem Namen vertritt.

Hiermit halte ich dasjenige in Hrn. Hantzsch' Kritik, was sachlich discutirt werden kann, meinerseits für erledigt. Die Priori-

¹⁾ Weshalb sie es gerade hier nicht sein soll, ist mir nicht klar geworden.

²⁾ In diesem Falle werde ich meine Versuche, für welche ich voll und ganz einstehen zu können glaube, erst gründlichst wiederholen und eventuell Fachgenossen um die Nachprüfung bitten.

tätsansprüche, welche Hr. Hantzsch aus Anlass der meine Arbeit einleitenden Worte erhebt, mögen in geschichtlichen Darstellungen entschieden werden; über die Frage, welche Sätze der Hantzsch-schen »Theorie« der Pseudosäuren allgemein angenommen worden sind und wann dies geschehen ist, habe ich mich nie geäussert und habe auch jetzt keine Veranlassung, dies zu thun¹⁾.

360. C. Loring Jackson und Latham Clarke: Ueber die Formel des Curcumins.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

In einer voraufgehenden Mittheilung über den gleichen Gegen-stand²⁾ haben wir nachgewiesen, dass die Formel $C_{21}H_{20}O_6$, welche von Ciamician und Silber³⁾ dem Curcumin beigelegt worden ist, sich nur auf drei nach Zeisel vorgenommene Methoxylbestimmungen stützt, von welchen zwei mit dem Curcumin selbst und eine mit dem Diacetylcurcumin ausgeführt worden sind.

Bei der Anwendung des Zeisel'schen Verfahrens auf das Curcumin erzielten wir die folgenden Resultate: I. Als wir die Temperatur des Bades sich nicht über 120° erhöhen liessen, ergaben sich folgende Zahlen:

0.2865 g Sbst.: 0.2756 g AgJ. — 0.2605 g Sbst.: 0.2432 g AgJ.

$C_{21}H_{20}O_6$. Ber. $(CH_3O)_2$ 16.85.

$C_{14}H_{14}O_4$. „ (CH_3O) 12.60. Gef. (CH_3O) 12.69, 12.31.

Das sich hierbei verflüchtigende Product roch wie reines Methyl-jodid.

¹⁾ Die Arbeit: Constitution und Körperfarbe von Nitro-phenolen habe ich weder übersehen noch ignorirt. Da sich aber meine Mittheilung auf die mehrfach erwähnten, für Lösungen gültigen physikalisch-chemischen Kriterien von Hantzsch bezog, auf welche sich Hr. Hantzsch bis vor kürzester Zeit in der Beurtheilung der Pseudosäuren ausschliesslich gestützt hat, so hatte ich weder Veranlassung, auf den gelungenen chemischen Nachweis der *aci*-Nitrophenoläther einzugehen, noch auf die für feste Substanzen geltenden allgemeinen Erwägungen und Schlüsse. Dass der Weg, »das Gleichgewicht schwach farbiger Wasserstoffverbindungen in gelöstem und sogar in festem Zustande zu ermitteln«, »bereits mit Erfolg beschritten« ist, ist nur zu begrüßen, und der baldigen Mittheilung über die Lage eines solchen Gleichgewichtes wird mit grösstem Interesse entgegengesehen werden.

²⁾ Diese Berichte 38, 2712 [1905].

³⁾ Gazz. chim. Ital. 27, I, 561 [1897].