

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 44.

1. November 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54.

INHALT:

A. Hantzsch: Über Chromoisomeren 1889.

W. C. Heraeus: Über eine Ursache der Zerstörung von Platingefäßen 1892.

Hermann J. Reiff: Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation 1904.

Francis C. Frary: Über schnelle Elektroanalyse ohne rotierende Elektroden 1897.

Dr. Roland: Über zwei Vorgänge bei der Glas- und Ziegelfabrikation 1899.

Referate:

Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 1900; — Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 1901.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Amerikanische Eisenindustrie und der Stahltrust von 1904 bis 1907; — Amerika; — Neu-York; — Chile 1916; — Vereinigte Staaten von Amerika. Zolltarifentscheidungen; — Industriebetriebe in Japan; — Madagaskar. Ausfuhrzoll auf Kautschuk; — England; — Olivenölgewinnung auf Kreta; — Rußland; — Rumänische Petroleumindustrie; — Aluminiumpreise 1917; — Zürich; — Frankreich. Zolltarifierung von Waren; — Brüssel; — Wien; — Budapest; — Deutschland; — Bericht des Verbandes von Arbeitgebern im bergischen Industriebezirk; — Berlin; Frankfurt a. M.; Görlitz 1918; — Göttingen; — Magdeburg; — Mülheim; — Handelsnotizen 1919; — Dividenden; — Aus anderen Perioden und Versammlungen: III. Internationaler Petroleumkongress 1920; — M. Rakusin: „Theorie der Entstehung des Erdöls“; — St. Hilaire Popon de Lameigé: „Über den Ursprung des Erdöls“; — Dr. K. Charitschkoff: „Entstehung der Erdöle und ihre Klassifikation“; — Concou Starostes: „Über die Naturgase und ihre Verwendung in der Industrie“ — Prof. Dr. C. Engler: „Entstehung des Erdöls“; — Gr. S. Aismann: „Petroleum von Bustenari“; — Prof. Dr. R. Zaloziecki: „Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit ihrer Entstehung 1922“; — Prof. Dr. Holde: „Abscheidung, Trennung und chemischen Eigenschaften der höchstsiedenden verharzten Anteile der Erdöle“; — Pr. P. Dvorkowitsch: „Destillation, Raffination und Vergasung der Kohlenwasserstoffe“; — Dr. L. Ubbelohde: „Problem der Reibung geschmierter Maschinenenteile“; — Oktobertagung der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei 1923: H. Lauck: „Einige Erfahrungen über die anatomische Struktur des Gerstenkernes“; — Prof. Windisch: „Fortschritte des vergangenen Jahres auf dem Gebiete der Mälzerei- und Sudhausarbeiter“ 1924; — Prof. Dr. Lindner: „Wettbewerb, betreffend Pasteurisation von Bier in Transportfässern von je 50 Litern Inhalt“; — Dr. Ehrlich: „Rolle des Eiweiß und des Eiweißabbauprodukte bei der Gärung“ 1925; — Dr. Denike: „Neue Forschungen über die Biersarcina“; — Dr. O. Mohr: „Welche Erfahrungen liegen vor mit der Ersetzung des teuren Benzin's durch andere Brennstoffe für Motorzwerke?“ 1927; — Dr. Hanow und H. Nietschmann: „Neue Vereinbarungen der Brauereiversuchsstationen über die Handelsmalzanalyse“; — Dr. O. Mohr: „Muß die Ballingtafel durch diejenige der Normalrechnungskommission ersetzt werden?“ — Dr. Henneberg: „Die Organismen der Gährungsgewerbe“ 1928; — Allgemeiner Erfinderverband; — Chemical Society of London 1929; — Personal- und Hochschulnachrichten 1930; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 1931; — Patentlisten 1932.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Dr. Deckers: „Die Zinktitration nach Schaffner“.

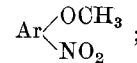
Über Chromoisomeren.

Von A. HANTZSCH.

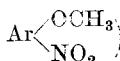
(Eingeg. d. 27.9. 1907.)

Bekanntlich ist keine Erscheinung so wichtig zur Ermittlung der Konstitution, als die der Isomerie; deshalb habe ich mich auch zur genaueren Erforschung der Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe vor allem bemüht, Isomeren aufzufinden und zu untersuchen, die sich durch Verschiedenheit der Farbe unterscheiden. Derartige Isomeren, von denen bisher nur Andeutungen bekannt waren, bestehen anscheinend bei den verschiedensten Körperklassen und sind nur wegen ihrer Labilität meist schwer zu fassen. Ich bezeichne diese Isomeren als Chromoisomeren und einen durch Isomerisation hervorgerufenen Farbwechsel als Chromotropie. Farblose und farbige „Modifikationen“ sind allerdings schon längst bekannt. Wohl die ersten Repräsentanten sind vor etwa 20 Jahren von F. Herrmann und mir beim Hydrochinondicarbonsäureester und seinen Derivaten entdeckt worden. Sie existieren meist in einer farblosen und in einer gelben Form. Die farblosen Formen sind zweifellos echte Hydrochinonderivate $C_6X_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, weil dieser Typus in den unveränderlich farblosen und konstitutiv unver-

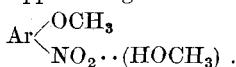
änderlichen Alkyl- und Acylderivaten $C_6X_2(OR)_2(COOC_2H_5)_2$ stabilisiert ist. Von den früher mit Unrecht für Chinonhydroderivate gehaltenen gelben Formen kann man vorläufig nur sagen, daß sie wegen der neuerdings festgestellten gleichen Molekulargröße beider Formen nicht Polymere, sondern wirkliche Chromoisomere der farblosen Formen sind. Diese Isomeren haben allerdings meist den Charakter von „Modifikationen“, da sie sehr leicht, namentlich im gelösten Zustande, durch den Einfluß der Lösungsmittel ineinander übergehen, bzw. bewegliche Gleichgewichte bilden. Dies läßt sich z. B. besonders leicht an dem farblosen echten Dichlorhydrochinondicarbonsäureester $C_6Cl_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ und seinen grüngelben Chromoisomeren vorführen. Ähnliches gilt, wie ich kürzlich nachgewiesen habe, für gewisse Nitrokörper, namentlich Nitrophenoläther, die häufig ebenfalls je nach der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur usw. in zwei Formen existieren: erstens als fast farblose wahre Nitrophenoläther



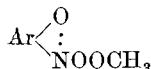
zweitens als intensiv gelbe Chromo-Nitrophenoläther, deren Farbe entweder intramolekular durch Vereinigung der Nitrogruppe mit dem Methoxyl, entsprechend der Formel



zustande kommt, oder extramolekular durch Anlagerung des Lösungsmittels (z. B. Methylalkohol) an die Nitrogruppe erzeugt wird:

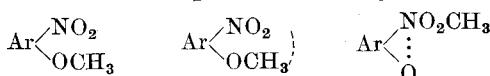


Während also diese „Modifikationen“ meist nicht scharf gesonderte Isomere sind, und auch in festem Zustande bisweilen feste Lösungen beider Formen, sogen. „mero“-chromo-Verbindungen bilden, sind die zuerst entdeckten Repräsentanten der Chromoisomerie, die roten, chinoiden aci-Nitrophenoläther:



wahre, scharf gesonderte Strukturisomere der echten Nitrophenoläther, so daß demnach eigentlich drei verschiedenenfarbige Nitrophenoläther bestehen:

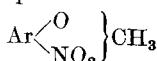
1. Fast farblos. 2. Gelb 3. Rot.



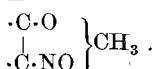
Diese Chromoisomeren sind aber wegen der außerordentlichen Labilität der aci-Äther schwer zu untersuchen und experimentell vorzuführen.

Um so bemerkenswerter ist, daß bei einer verwandten Körpergruppe diese Isomerie viel deutlicher auftritt, daß also die farbigen Chromoester viel stabiler sind.

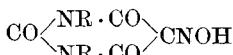
Von den Nitrophenoläthern



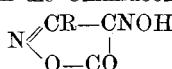
unterscheiden sich nur durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms in der chromophoren Gruppe die Äther von Chinonoximen, (Nitrosophenolen) oder allgemein Oximidoketonen



Zu den Oximidoketonen gehört auch die Violursäure. Die Violursäure und ihre Derivate



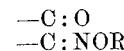
bilden, wie ich gefunden habe, eine ganze Reihe verschiedenfarbiger Salze auch mit ein und demselben Metall. So kann z. B. nicht nur ein violettes, sondern auch ein rotes, grünes und blaues, ja sogar ein farbloses Silbersalz isoliert werden. Man könnte daher die Violursäure eigentlich eher Polychromursäure nennen, wenn nicht auch viele andere Oximidoketone, vor allem die Oximidooxazolone



fast dieselbe Buntfarbigkeit der Salze zeigten. Durch diese Salze aus Oximidooxazolon wird übrigens erwiesen, daß auch bei den Violuraten die Ursache der Farbe und der merkwürdigen Chromotropie ausschließlich in der Gruppe (CO.CNO)Me und deren Veränderung zu suchen ist. Man könnte daher alle diese Oximidoketone als Polychromotropäsuren bezeichnen.

Diese verschiedenenfarbigen Salze sind teilweise Mischsalze, wie denn z. B. gerade die normalen, d. i. violetten Violurate als Verbindungen von blauen und roten Salzen erwiesen werden konnten; sie sind aber teilweise, so z. B. gerade die blauen, roten und farblosen Salze, höchstwahrscheinlich „chromoisomer“, und zwar deshalb, weil diesen Salzen ganz ähnliche chromoisomere Ester nachgewiesen werden konnten.

Farblose oder Leukoester der Violursäure (Leukolursäureester) entstehen als Endprodukte der Alkylierung der Silbersalze, aber auch aus Alloxan und Alkylhydroxylaminen $\text{NH}_2 \cdot \text{OR}$, wodurch ihre Konstitution

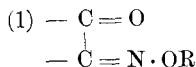


bewiesen ist. Außerdem bestehen aber, wie ich mit Herrn K e m e r i c h nachweisen konnte, gleichmolekulare farbige, also isomere Chromoester, ja sogar verschiedenenfarbige, ineinander übergehende, also chromotrope Ester. Diese Chromoester sind, wie auch theoretisch vorauszusagen war, die primären, aber labilen Alkylierungsprodukte der farbigen Silbersalze, entstehen aber auch durch Isomerisation der Leukoester bei höherer Temperatur. Beides kann durch einfache Versuche illustriert werden, nämlich durch Digerieren der Silbersalze gewisser Oximido-oxazolonsilbersalze mit Jodmethylen und durch Erwärmung des Leukolursäurebenzylesters. Im ersten Falle kann man auch die „Chromotropie“ beobachten; so erhält man z. B. durch Alkylierung primär in Alkohol eine braune, in Aceton eine purpurrote, in Chloroform eine violettblaue und in Benzol eine blaue Lösung von Chromoestern. Die drei erstgenannten Lösungen werden schließlich sämtlich mehr oder minder rasch so blau, wie die Benzollösung, wobei manche intermedial noch Mischfarben annehmen, z. B. die Alkohollösung grünblau und die Acetonlösung violett wird. Krallt und analysierbar sind allerdings bisher nur rote Ester erhalten worden, und zwar in der Violursäurereihe; dieselben entsprechen den roten Violuraten und zeigen auch, was vor allem bemerkenswert, in wässriger Lösung fast dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum wie Violuratlösungen.

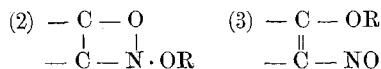
Die Eigenschaften dieser Chromo-oximidoketone erinnern an die der Chromo-Nitrophenoläther. Sie sind die labilen Formen, isomerisieren sich also wie jene in wässriger Lösung unter Entfärbung zu den Leukoestern und verseifen sich wie jene durch Alkalien und Säuren fast momentan, was man z. B. beim Chromoviolursäureester durch die sofortige Entfärbung beim Ansäuern und das Wiederauftreten der ursprünglichen Farbe beim nachherigen Alkalisieren vorführen kann.

Die Konstitution der Chromoester ist im Gegensatz zu der eindeutigen Konstitution der Leukoester mehrdeutig und wahrscheinlich auch, entsprechend der Veränderlichkeit ihrer Farbe, veränderlich. Sicher ist nur, daß auch diese Chromoester, weil sie ganz andere Eigenschaften als die Leukoester besitzen, Strukturisomere der letzteren sind. Die einfachsten Strukturisomeren der Leukoester 1) stellen die beiden folgenden Atomgruppierungen 2) und 3) dar:

Leukoester



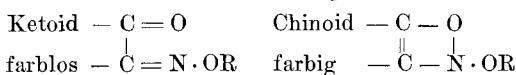
Chromoester



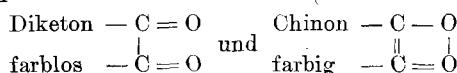
Vielleicht dürften die roten Ester der mittleren und die blauen bzw. blaugrünen Ester als Nitrosokörper der letzteren Formel entsprechen. So weist auch die große Leichtigkeit, mit der sich der rote Chromoviolursäureester verseift und isomerisiert, auf die mittlere Formel und die relative Stabilität der blauen Esterlösungen gewisser Oximidooxazolone auf die letztere Formel hin¹⁾.

Der Beweis, daß die farblosen und farbigen Ester isomer sind, ist zugleich ein Hinweis darauf, daß auch die farblosen und farbigen Salze der „Chromotropsäuren“ isomer sind, zumal die wässrige Lösung des roten Chromoviolursäureesters fast dasselbe Absorptionspektrum, wie die violursauren Salze bzw. Violursäureionen besitzt. So dürften z. B. die blauen Violurate Nitrososalze sein, und das farblose Silbersalz die ketoide Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{NOAg}$ des Leukoesters besitzen. Jedenfalls bestätigen die obigen Chromoisomeren vollkommen den von mir aufgestellten, von Hugo Kauffmann angegriffenen Satz: Alkylverbindung (Ester), Wasserstoffverbindung (Säure) und Alkalosalze sind bei gleicher Konstitution gleich-

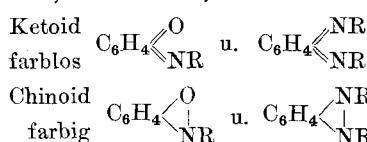
1) Wenn sich diese Formeln sicher beweisen lassen sollten, so würde dies auch für die viel diskutierte Chinonfrage die definitive Lösung bringen. Sind z. B. die Leukoester und die roten Chromoester wirklich Strukturisomere im Sinne obiger Formeln 1) und 2), so bedeutet dies zugleich, daß „Ketoid“ und „Chinoid“ in gesonderten Strukturisomeren existieren können, und daß die „Ketoiden“ die farblosen, die „Chinoiden“ die farbigen Isomeren sind:



Daraus würde durch Ersatz von (NOR)²⁾ durch O³⁾ oder (NR)⁴⁾ auch die Möglichkeit der Isomerie folgen von



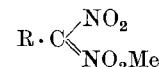
sowie von zwei verschiedenen Typen der sogen. Chinonimide, Chinonoxime, Chinondiimide usw.



Danach würde die auffallende Farbenverschiedenheit gewisser hierher gehöriger Körper, z. B. die intensive Farbe einiger Chinonimide und die Farblosigkeit anderer, nahe verwandter Chinonimide durch Strukturverschiedenheit im Sinne obiger Formeln zu erklären sein; die Chinonchlorimide wären Ketoide, die schwachfarbigen, hierher gehörigen Verbindungen feste Lösungen von Chinoiden in Ketoiden, vor allem aber die wahren Chinone keine Diketone.

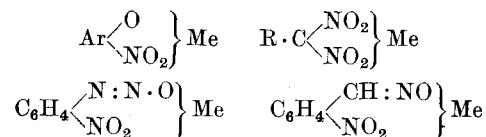
farbig, also bei Auftreten von Farbverschiedenheit nicht von gleicher, sondern von verschiedener Konstitution.

Die Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe werden aber noch durch eine neue „Chromoisomerie“ kompliziert, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte. Entdeckt wurde dieser neue Isomeriefall bei den Chromo-Nitrophenolsalzen, von welchen gelbe und rote Isomere existieren. Es folgten die ebenfalls gelben und roten Chromo-Dinitrosalze $\text{R} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{Me}$, neben denen sogar noch farblose echte aci-Dinitrosalze



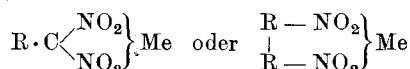
existieren; inzwischen sind noch aufgefunden worden polychrome Salze aus Nitrodiazobenzolhydrat, aus Nitrobenzaldoximen u. a. m.

Sicher ist, daß die Körperfarbe hier überall durch aktive Beteiligung der beiden salzbildungsfähigen Gruppen an der Salzbildung erzeugt wird, was man zunächst folgendermaßen darstellen kann:

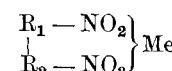


Der so erzeugte wahre Chromophor von noch unbekannter Konstitution muß also in zwei verschiedenen Atomgruppierungen, einer gelben und einer roten, auftreten.

Höchst wahrscheinlich ist ferner, daß trotz der Beteiligung beider negativen Gruppen an der Bildung des Chromophors, das Metall doch nur an einer dieser Gruppen fixiert wird; denn nur so ist erklärlich, daß sich im Falle der Ungleichwertigkeit oder Verschiedenheit dieser Gruppen, die Zahl der chromoisomeren Salze verdoppelt. Somit besteht zwar



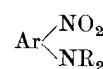
nur in zwei verschiedenfarbigen Formen, aber



in vier polychromen Modifikationen:

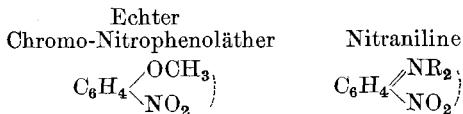


Eine ganz ähnliche, also ihrer Natur nach auch noch unerklärte Chromoisomerie habe ich zusammen mit Herrn Oechslein auch bei Nichtelektrolyten nachgewiesen, und zwar bei den Nitranilinen. Die z. T. bereits längst bekannten gelben und roten „Modifikationen“ sind unter gewissen Bedingungen auch in Lösung unverändert überzuführen und in beiden Formen monomolekular, also gleich den gelben und roten Nitrophenolsalzen wirkliche Isomere. Die übliche Formel der Nitraniline

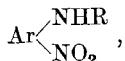


kann, wie schon Baly und Desch durch deren

optische Untersuchung nachgewiesen haben, nicht richtig sein; auch hier dürfte der wahre Chromophor durch eine intramolekulare Reaktion zwischen den beiden stickstoffhaltigen Gruppen gebildet werden, so daß man die Formel der Nitraniline analog wie die der gelben Nitrophenoläther schreiben kann:



Die Isomerieverhältnisse der Nitraniline werden auch noch dadurch kompliziert, daß von einem Nitranilin von der Form



das ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Julius verdanke, sogar vier Formen, zwei gelbe und zwei rote, aufgefunden worden sind.

Zum Schluß sei diesen noch unerklärten Chromoisomeren eine neuentdeckte hinzugefügt, die sicher eine Strukturisomerie ist.

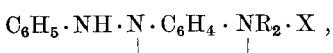
Die Salze aus Aminoazobenzolen bestehen, wie ich mit Herrn Hilscher fand, je nach den Reaktionsbedingungen, der Natur der Base und der Säure in zwei zwar leicht ineinander überführbaren, aber doch scharf gesonderten Reihen; es existieren nämlich:

1. Orangefarbene echte Azosalze



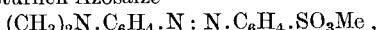
stabilisiert als $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$, optisch charakterisiert durch ein Azobenzol ähnliches Spektrum.

2. Violette chinoide Salze



optisch charakterisiert durch ein chinoides Bandenspektrum.

Auch die lange diskutierte Frage nach der Ursache des Farbenwechsels des Helianthins wird dadurch endgültig beantwortet: die gelben Alkalosalze sind natürlich Azosalze



der freie violette Farbstoff ist ein inneres chinoides Salz



die rote Farbe in saurer wässriger Lösung ist ebenfalls durch chinoide Salze bzw. Ionen bedingt, die, wie durch quantitative optische Messungen ermittelt wurde, sich mit den gelben Azosalzen bzw. deren Ionen im Gleichgewicht befinden.

Diese „Chromoisomeren“ sind wohl die besten Stützen der von mir vertretenen chemischen Theorie der Körperfarbe; denn hiernach wird ohne Veränderung der quantitativen Zusammensetzung und der Molekulargröße eines Stoffs die Körperfarbe erwiesenmaßen durch chemische Umlagerung verändert, bzw. erzeugt. Danach sind wohl auch alle intensiven Farbenänderungen, die durch anscheinend sehr einfache chemische Veränderungen, z. B. Salzbildung, Ätherifikation, Ionisation usw. hervorgerufen werden, tatsächlich von tiefer

eingreifenden chemischen Veränderungen (Umlagerungen oder Anlagerungen) begleitet und durch letztere hervorgerufen.

Endlich weisen die hier nur in Kürze angedeuteten Erscheinungen darauf hin, daß man mit Hilfe des Lichts auch in den dunklen Bau der Moleküle am tiefsten hineinzuleuchten vermag, daß man also z. B. mittels der neuentdeckten, noch unerklärten, aber zweifellos erklärbaren Chromoisomeren die feinsten Verschiedenheiten und mittels der Chromotropie die feinsten Veränderungen der Moleküle wahrnehmen und verfolgen können wird.

Über eine Ursache der Zerstörung von Platingefäßen.

Von W. C. HERAEUS.

Nach Versuchen von Dr. W. GEIBEL.

(Eingeg. d. 3/10. 1907.)

Immer und immer wieder ereignet es sich, daß Platiniegel trotz angeblich vorschriftsmäßiger Behandlung nach kurzem Gebrauch zerstört werden. Wenn auch die Zahl dieser Fälle im Vergleich zu der verkauften Tiegel sehr gering ist, so muß es doch das Bestreben einer Platinfirma sein, ihr Möglichstes zur Aufklärung der Ursachen beizutragen. Manchmal läßt sich an Hand der gegebenen Auskünfte nachweisen, daß die Zerstörung des Tiegels doch auf unrichtige Behandlung zurückzuführen ist; die Mehrzahl der Fälle aber bleibt unAufgeklärt, und die Schuld wird dann gewöhnlich von Seiten des Abnehmers der angeblich schlechten Qualität des Platins zugeschoben. Um diesen Vorwurf zu entkräften, lasse ich seit Jahren eine Statistik über den Verkauf von Platiniegeln führen. Die erschmolzenen Barren Tiegelplatin werden fortlaufend nummeriert, und die Anzahl der aus jedem einzelnen hergestellten und verkauften Tiegel, die Namen der Käufer und etwa einlaufende Reklamationen notiert. Eine Zusammenfassung des Materials der letzten Zeit ergibt folgendes Bild:

Aus 20 Barren wurden durchschnittlich 150, im ganzen also ca. 3000 Tiegel verkauft. Es liegen 12 Reklamationen ein, die sich auf 20 Tiegel beziehen. In einem Falle ergab es sich, daß in dem Tiegel eine Substanz erhitzt war, die ihn zerstören mußte; er wird im folgenden nicht berücksichtigt. Die übrigen 11 Reklamationen verteilen sich auf 9 Barren, und zwar treffen auf einen Barren nie mehr als 2 Reklamationen. Daraus geht klar hervor, daß die Beschaffenheit des Platins keine Schuld tragen kann. Wenn z. B. aus einem Barren an 120 Abnehmer 178 Tiegel geliefert wurden, und die einzige einlaufende Reklamation einer Superphosphatfabrik klagt, daß alle 6 gesandten Tiegel nach kurzer Zeit unbrauchbar wurden, so ist es klar, daß hier besondere Umstände zur Zerstörung der Tiegel geführt haben müssen.

Es wird nun nie gelingen, für alle Fälle eine befriedigende Erklärung zu geben, man muß aber versuchen, möglichst alle in Betracht kommenden Gründe aufzufinden. Leider läßt sich in 5 von den