

macher in Köln a. Rh. schreibt mir nun, daß sie die Fabrikation des Apparates vor einiger Zeit wieder aufgenommen hat, so daß das Ökonometriergerät jetzt wieder im Handel zu haben ist.

Dr. Victor Samter.

Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft aus Anlaß des 40jährigen Stiftungstages¹⁾.

W. NERNST: „Die wichtigsten Fortschritte der allgemeinen und physikalischen Chemie in den letzten vierzig Jahren“. Zu der Zeit der Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft fing man an, sich für die theoretische Behandlung der chemischen Vorgänge zu interessieren. Die Physik war zu dieser Zeit in diesem Punkte schon weiter, denn die experimentelle Behandlung der Probleme gestaltet sich hier viel einfacher. Jetzt, nach 40 Jahren, steht die Chemie nicht mehr hinten an. Ein treffendes Beispiel bietet das periodische System, welches dem Kundigen eine Fülle von Tatsachen enthüllt. An erster Stelle widmete man sich der Aufklärung der Konstitution der organischen Verbindungen. Große Fortschritte wurden erzielt bei den Untersuchungen über den Zusammenhang von physikalischen Eigenschaften und Konstitution. Die Feststellung der sogen. molaren Eigenschaften (Dichte, osmotischer Druck, Oberflächenspannung, Gefrier- und Siedepunktsänderungen u. a.) lieferten immer neue Hilfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung.

Viele Substanzen zeigen im gasförmigen und flüssigen Zustande gleiche Molekülgröße, andere polymerisieren sich; eine theoretische Begründung fehlt leider noch.

Die kolloidalen Lösungen kann man als das Mittelglied zwischen wahrer Lösung und Suspension auffassen. Eine Fülle von Material ist zur Erforschung der additiven Eigenschaften geliefert worden. Doch auch die konstitutiven Eigenschaften, die sich aus der verschiedenen Bindungsart der Atome resp. Atomgruppen ergeben, sind zu berücksichtigen.

Die Aufstellung der van der Waals'schen Gleichung brachte ein neues Hilfsmittel, um mit großer Genauigkeit Molekulargewichte von Gasen zu bestimmen, und war weiterhin eine Bestätigung der Avogadro'schen Regel. Vor genau 40 Jahren wurde das Gesetz der chemischen Massenwirkung aufgestellt, mit dessen Hilfe man die chemischen Vorgänge als genau meßbare und berechenbare erkannt wurden. Weiterhin entwickelte sich dann hieraus die chemische Dynamik und Statik. Unter Beihilfe der Lehre von der elektrolytischen Leitfähigkeit ergab sich eine Theorie der verdünnten Lösungen. Erkannt wurde fernerhin die Übereinstimmung der Thermodynamik mit dem Massenwirkungsgesetz. Zur Erkenntnis der heterogenen Gleichgewichte tut die Phasenregel gute Dienste. Das Faraday'sche Gesetz erhellte die elektrochemischen Vorgänge. Nicht aufgeklärt wurde die Natur der chemischen Kräfte. Neben polaren

(elektrischen) Kräften wirken nicht polare, der Gravitation ähnliche, wodurch sich sehr komplizierte Verhältnisse ergeben. Die meisten Erfolge wurden durch die Kombination von molekulartheoretischer Betrachtung und Thermodynamik erzielt.

Die Übertragung der Atomistik auf die Elektrizitätslehre ergab die Begriffe „Elektron“ und „Ion“. Zahlreiche Prozesse wurden hierdurch in ein neues Licht gerückt. Hierbei ist die Enthüllung der radioaktiven Strahlung zu nennen. Auch in Zukunft wird sich die reine Chemie vorwiegend mit der Darstellung neuer Verbindungen beschäftigen, die theoretische Physik wird ihr erklärend und ergänzend zur Seite stehen.

H. LANDOLT: „Die wichtigsten Fortschritte der anorganischen Chemie in den letzten vierzig Jahren.“ Im Jahre 1867 hielt man das Gebiet der anorganischen Chemie erschöpft, und die Forschertätigkeit wandte sich in ausgedehnter Weise der organischen Chemie zu. Mit Hilfe der Spektralanalyse und des periodischen Systems gelang es, verschiedene neue Elemente aufzufinden. Das Mißtrauen gegen das periodische System wurde durch die Entdeckung von Scandium und Germanium, deren Eigenschaften vorausgesagt worden waren, endgültig beseitigt. In den Jahren 1870–90 war es die Klasse der Metalle, die durch neue Glieder bereichert wurde. Von 1894 an datiert die Auffindung der Edelgase in der Luft. Die Unterschiede in der Dichte des aus Luft und aus Verbindungen stammenden Stickstoffs führten zur Entdeckung des Argons; fraktionierte Destillation der flüssigen Luft lieferte Neon, Xenon und schließlich Krypton. 1895 kam die Darstellung des Heliums aus Cleveit hinzu. Die Edelgase wurden als einatomig und nicht reaktionsfähig erkannt. Als wichtigstes Ergebnis ist die Entdeckung der Radioaktivität und des Atomzerfalls zu bezeichnen. 1890 gelang die Darstellung von Polonium, 1899 von Radium, dessen Atomgewicht 1902 festgestellt wurde. Weiterhin erhielt man Radioblei, Aktinium. Die Untersuchung der Thorverbindungen lieferte acht verschiedene Zerfallsprodukte, die des Urans führte vom Uran x über Radium, sechs Poloniumstufen zum Blei, die der Emanation ergab die Umwandlung derselben in Helium und Argon. Am überraschendsten war die Umwandlung von Kupfer in Lithium²⁾. Großen Fleiß verwendete man auf die Neubestimmung der Atomgewichte, an der besonders die Harvarduniversität großen Anteil hat. Noch heute ist die internationale Atomgewichtskommission in Tätigkeit. Wichtig ist auch die Reindarstellung der Metalle, besonders mit Hilfe des elektrischen Ofens und des Thermitverfahrens, wodurch die physikalischen Konstanten eine Korrektur erfuhren. Über die allotropen Modifikationen wurden neue Aufschlüsse gebracht. Die Zahl der neuen Verbindungen, einfache und komplizierte, wurde bedeutend erweitert. Erwähnt seien: Hydrazin (1887), Stickstoffwasserstoffsäure (1890), Chlornickel (1888), Monochloramin (1907); weiterhin Kohlenstoffsuboxyd, Kohlenstoffoxydsulfid, die Nickel- und Eisencarbonylverbindungen, Siliciumchloroform, Siliciumoxalsäure, Siliciumcarbid, Schwefelheptoxyd, Sulfonsäuren. Von den Car-

¹⁾ Vgl. d. Z. 20, 1937, 2009 (1907).

²⁾ Vgl. d. Z. 20, 1297 (1907).

biden ist das Calciumcarbid an erster Stelle zu nennen. Eine besonders rege Tätigkeit wurde auf dem Gebiete der Legierungen entwickelt.

Die Kenntnisse der komplexen Säuren und der Metallammoniakverbindungen wurden bedeutend erweitert; als weitere Frucht ergaben sich hieraus neue Anschauungen über die Bindung der Atome. Die kurze Zusammenstellung läßt die fortschrittliche Entwicklung der anorganischen Chemie deutlich erkennen.

C. G r a e b e: „Die wichtigsten Fortschritte der organischen Chemie in den letzten vierzig Jahren.“ Eine große Entwicklung zeigte die organische Chemie: Eine überreichliche Fülle von neuen Stoffen wurde dargestellt, neue Methoden wurden aufgefunden, alte verbessert. In das erste Jahrzehnt fällt die Aufklärung der Konstitution der aromatischen Verbindungen auf Grund der neuen Benzoltheorie. Man erkannte das Naphthalin als aus zwei kondensierten Benzolringen, Anthracen und Phenanthren als aus drei bestehend. Das Jahr 1869 brachte die Darstellung heterocyclischer Ringssysteme: Pyridin und Chinolin. Mit Pyrrol und Furfuröl waren 1870 zwei wichtige Vertreter eines fünfgliedrigen Ringsystems entdeckt. Die Reduktion des Indigos zu Indol und des Alizarins zu Anthracen ließ die künstliche Darstellung dieser Farbstoffe möglich erscheinen. Gleichfalls in das erste Jahrzehnt fällt die Synthese der aromatischen Aldehyde, die Kondensation von Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen zu Phthaleinen. Mit der Wanderung des Alkyls vom Stickstoff in den Kern war die Aminbildung aufgeklärt. Das Chloraluminium wurde ein wichtiges Hilfsmittel der synthetischen Chemie. Gleichgroße Fortschritte zeigte die aliphatische Reihe der Kohlenwasserstoffe. Das mit dem Jahre 1874 beginnende Studium der optisch aktiven Substanzen führte zu der Theorie der räumlichen Anordnung der Atome.

Das zweite Jahrzehnt bringt die Erforschung der Alkaloide: die Überführung von fünfgliedrigen Ringen in sechsgliedrige, den Abbau der Pflanzenalkaloide, die Piperidin- und Coniinsynthese (1885 bzw. 1886). In diesen Zeitraum fällt auch das Studium der Triphenylmethanfarbstoffe, der Tautomerieerscheinungen, die zur Theorie der wechselnden Bindungen führten, die Darstellung von α - und β -Derivaten des Naphthalins, das Auffinden neuer Indigosynthesen. Andere Ringsysteme, die 3, 4, 5, 6, 7, 8 Glieder enthalten, wurden aufgefunden und regten die Aufstellung der Spannungstheorie an. Wichtig sind die Synthesen der Harnsäure und Citronensäure, die Anwendung des Acetessigesters. Mit der Entdeckung des Antipyrins (1884) beginnt eine intensive Bearbeitung des Gebietes der Heilmittel. Bedeutungsvoll ist die Darstellung von aliphatischen Diazokörpern, von Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure. 1885 wurde Kohlenoxydkalium als Benzolderivat erkannt.

Im dritten Dezennium wurden die Untersuchungen des Zuckers und des Purins beendet, die der Terpene aufgenommen. Hiermit war der Anstoß zur Chemie der ätherischen Öle gegeben, der zur Feststellung der Konstitution des Camphers (1893) und zur Jonondarstellung aus Citral führte. Die Benziloxime regten neue Anschauungen über die räumliche Strukturchemie an. Der Begriff

der sterischen Hinderung wurde neu eingeführt.

Im vierten Jahrzehnt beginnt die theoretische Betrachtung der Triphenylmethanfarbstoffe, die Aufklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe. In den Fulvenen, Fulgiden, Ketenen wurden Farbstoffe von interessanter Konstitution erkannt. Mit den Pseudophenolen und -chinonen hat sich ein interessantes Gebiet erschlossen. Die Konstitution der meisten Alkaloide wurde festgestellt, die Synthesen harren allerdings noch der Lösung. Neu eingeführt wurde der Begriff der Partialvalenzen. In manchen Verbindungen wurde der Sauerstoff vierwertig erkannt, er hat dann basische Eigenschaften. Durch die katalytische Wirkung von Metallen, besonders Nickel, gelang die Darstellung zahlreicher hydroaromatischer Verbindungen. Besonders befruchtend auf die Synthese wirkte die Auffindung der magnesiumorganischen Verbindungen. Der neueste Fortschritt, Abbau und Synthese der Eiweißstoffe, darf nicht unerwähnt bleiben.

O. N. W i t t: „Die wichtigsten Fortschritte in der technischen Chemie in den letzten vierzig Jahren.“

Als Genossin der Wissenschaft zeigt die chemische Technik dieselben großen Fortschritte. Im Jahre 1867 stellte der L e b l a n c'sche Prozeß die einzige chemische Großindustrie dar. Als aber 1870 der S o l v a y'sche Prozeß technisch reif war, konnte sich der erstere nur noch durch die Nebenprodukte einigermaßen gewinnbringend gestalten. Mit dem Jahre 1860 beginnt die industrielle Verwertung der Kaliumsalze: die Gewinnung des Chlorkaliums, des Broms, der Pottasche nach dem L e b l a n c'schen Prozeß, des Kalisalpers und zum Teil des Magnesiums. Die volle Ausnutzung des Magnesiumchlorids ist bis heute noch nicht gelungen. Die Vitriolölindustrie konnte bald den gesteigerten Ansprüchen nicht mehr genügen, der Kontaktprozeß brachte hier einen völligen Umschwung. Hervorragend entwickelt haben sich die elektrochemischen Arbeitsmethoden, mit deren Hilfe jetzt die Metalle, besonders Aluminium und Kupfer, gewonnen, Calciumcarbid und Carborundum dargestellt und die Alkalichloride zerlegt werden. Das hier gewonnene Chlor beginnt, in flüssiger Form in Stahlflaschen gefüllt, den Chlorkalk zu verdrängen. Die Gewinnung von Alkali- und Alkalierdmetallen ist gleichfalls im Großbetriebe gelungen. Die vermehrte Produktion wurde willig von der organischen Industrie, die sich glänzend entwickelte, aufgenommen. Große Fortschritte hatten, besonders unter Anlehnung an die Biologie, die Zucker-, Stärke- und Fettindustrie, Brauerei, Brennerei gemacht. Die Holzverarbeitung hat keinen geringeren Aufschwung genommen. Die Cellulosegewinnung führte die Papierindustrie auf eine gewaltige Höhe, die Cellulosederivate haben die Kunstseide geschaffen, die trockene Destillation von Holz liefert Methylalkohol, Aceton und Essigsäure. Aus Methylalkohol werden weiter Ameisensäure und Formaldehyd gewonnen. Die Darstellung von Oxalsäure und Ameisensäure aus Generatorgas drängt jedoch die Gewinnungsart aus Holz unter Einwirkung von Alkali jetzt immer mehr in den Hintergrund. Die technische Entwicklung der Petroleum- und Braunkohlenindustrie ist großartig; besonders ist hier die Entschwefelung durch Destillation über Kupferoxyd hervorzu-

heben. Steinkohlenteer lieferten früher nur die Gasfabriken. Als dieselben aber zwecks höherer Ausbeute mit höheren Temperaturen zu arbeiten begannen, geriet die Farbenindustrie wegen Teermangels in Verlegenheit. Hilfe brachten die Kokeereien. Die Arbeitsmethoden wurden verbessert, Kolonnenapparate, Filterpressen, Vakuumapparate eingeführt, so daß es gelang, aus dem Teer alle notwendigen Stoffe zu isolieren. Der größte Fortschritt zeigt sich in der Farbenindustrie. Man begann immer mehr von der empirischen Arbeitsform zur Synthese überzugehen; die Industrie des Alizarins bietet ein markantes Beispiel. An den Azofarbstoffen ist zu erkennen, daß der Chemiker auch technische Prozesse quantitativ ausgestalten kann. Die Phthaleine stellen die beständigsten und schönsten Farbstoffe dar. Die Untersuchung des Rosanilins wirkte befruchtend auf die Entwicklung anderer Triphenylmethanfarbstoffe. Die substantiven Azofarbstoffe und Schwefelfarbstoffe brachten der Zeugdruckerei neuen Aufschwung. Die Indanthren-

farbstoffe zeichnen sich durch besonders klare Nuancen aus. Über allen thront die Indigosynthese.

Fast eben so große Resultate wurden bei der Darstellung synthetischer Heilmittel erzielt. Besonders bemerkenswert ist hier der Übergang von komplizierten unzweckmäßigen zu einfachen zweckmäßigen. Nicht zu vergessen ist die Präparatenindustrie, namentlich die photographische. Die 1867 noch ganz unerforschte Chemie der Riechstoffe hat sich in großem Stile, besonders mittels der Synthese, entwickelt. Die Auffindung und Darstellung von Sicherheitssprengstoffen ist das Zeichen, unter dem die Sprengstoffindustrie emporgeblüht ist.

Beschränkte sich früher die chemische Industrie darauf, vorhandene Naturprodukte umzugestalten und zu gewinnen, so ist es ihr heute gelungen, mit Hilfe der synthetischen Methoden, nachzuahmen, ja sogar, wie die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs zeigt, ein wertvolles neues Produkt zu gewinnen, welches die Erde zu größerer Fruchtbarkeit zwingt.

Referate.

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen. (Nr. 181 783. Kl. 22a. Vom 26./4. 1906 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von Aminobenzimidazolen oder von deren im heterocyclischen Ring am Kohlenstoff durch Alkyl substituierten Derivaten mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt. —

Die neuen Farbstoffe sind besonders geeignet zum Färben von Leder, Papier, Stroh und Jute. *Oettinger.*

Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o, o-Diaminophenol-p-sulfosäure. (Nr. 182 853. Kl. 22a. Vom 29./4. 1905 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o, o-Diaminophenol-p-sulfosäure, darin bestehend, daß man die o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure nach erfolgter Reduktion diazotiert, hierauf durch Erwärmen auf mittlere Temperatur verseift und mit einem Chromogen kombiniert. —

Während sich die o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure mit Eisen und Säuren nicht reduzieren läßt, gelingt die Reduktion des Acetylderivates glatt. Die aus dem Reduktionsprodukt erhaltene Diazoverbindung wird durch die Erhitzung mit Säuren überraschenderweise lediglich verseift, ohne daß die Diazogruppe angegriffen wird. Gegenüber der Herstellung der Farbstoffe durch Reduktion von o-Nitro-o-oxazofarbstoffen hat das Verfahren den Vorzug, daß bei letzterem Verfahren die Reduktion nicht glatt verläuft und auch sehr umständlich ist, da zu ihrer Ausführung bei niedriger Temperatur große Mengen Schwefelnatrium erforder-

lich sind und der Farbstoff erst vom Schwefel befreit werden muß. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe. (Nr. 187 149. Kl. 22a. Vom 6./7. 1906 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man diazotierte Aminobenzylalkylamine mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt. —

Von den Farbstoffen aus der gleichen Diazoverbindung und Phenolen oder Aminen (Patent 70 678; s. diese Z. 6, 548 [1893]) unterscheiden sich die vorliegenden durch ihre Nuance, die auch gegenüber dem gelben Farbstoff des älteren Verfahrens wesentlich grünstichiger und bedeutend leuchtender ist, insbesondere aber durch ihre Affinität zu tannierter Baumwolle und Leder. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen. (Nr. 183 331. Kl. 22a. Vom 1./7. 1904 ab. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel. Zusatz zum Patente 181 326 vom 10./5. 1904; siehe diese Z. 20, 1379 [1907].)

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes 181 326 zur Darstellung nachchromierbarer und nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der darin genannten Azofarbstoffkomponenten m-Aminophenole und m-Diamine mit 1-Diazo-2-naphthol-sulfosäuren oder Sulfosäuren des Naphthalin-1-2-diazooxydes in der nach dem Verfahren des Patentes 171 024 (s. diese Z. 20, 467 [1907]) erhältlichen Form kombiniert. —

Die Kuppelung mit den Diaminen tritt leicht in essigsaurer oder neutraler Lösung ein, mit Aminophenolen am zweckmäßigsten in Gegenwart von Ätzkalk. Die Farbstoffe färben Wolle aus essigsaurem Bade ziegelrot bis dunkelbraunviolett. Beim Nachchromieren werden violette bis grün-