

Das Atom<sup>1)</sup>.

Von ALFRED STOCK.

Vorgetragen auf der 10. Mitgliederversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften am 4. Dezember 1923.

(Eingeg. 5./12. 1923.)

Atom: das Unteilbare, so nannten schon die Alten die letzten kleinsten Bausteine der Materie, der *mater rerum*, des Stoffes aller Dinge. Man meinte, daß sich Erscheinungen wie Wind und Wellen, Schmelzen und Verdampfen nur durch die Annahme erklären ließen, die Materie bestehe aus winzigen, voneinander getrennten und gegeneinander beweglichen, einzeln unsichtbaren Teilchen.

Die vor etwa hundert Jahren einsetzende Entwicklung der Chemie stellte die Atomlehre, die sich bis dahin auf mehr philosophische Erwägungen gestützt hatte, auf feste experimentelle Grundlagen. Man erkannte, daß sich alle Stoffe unserer Welt auf eine verhältnismäßig kleine Zahl von „Grundstoffen“, chemischen „Elementen“, zurückführen ließen, die chemisch nicht mehr zu zerlegen waren. Die weitere Tatsache, daß sich jedes dieser Elemente an chemischen Vorgängen nur in einem ganz bestimmten Gewichtsverhältnis beteiligte, gab der Atomtheorie die Gestalt, die sie fast ein Jahrhundert hindurch beibehielt, und die sich kurz folgendermaßen beschreiben läßt:

Die Atome eines jeden Elementes gleichen einander an Größe, Gewicht und allen sonstigen Eigenschaften; sie sind verschieden von denjenigen der übrigen Elemente. Eine chemische Verbindung entsteht, indem Atome in bestimmter Zahl unter der Einwirkung geheimnisvoller chemischer Kräfte zur „Molekel“ des betreffenden Stoffes zusammentreten. Diese chemischen Vorgänge sind von mehr oder minder großen Energieänderungen begleitet. Beispielsweise werden beim Verbrennen eines Kilogramms Kohlenstoff 8000 Wärmeinheiten frei, das ist eine Wärmemenge, welche 8000 l Wasser um einen Grad erwärmen kann.

Daß Atome und Molekeln von äußerster Winzigkeit, weit unter mikroskopischer Sichtbarkeit, sein müssen, lehren schon einfache Beobachtungen: Eine feine Nase riecht ein hundertausendbillionstel Gramm Moschus, eine Menge, die jedenfalls noch aus vielen Molekeln besteht; auf Wasser schwimmende Spuren von Petroleum bilden zusammenhängende, also zumindest eine Molekel dicke Schichten von bloß ein millionstel Millimeter Stärke. Den vereinten Anstrengungen der Physik und Chemie ist es gelungen, die Größen der Atome und Molekeln zu ermitteln; und zwar führten verschiedene, voneinander unabhängige Verfahren zu übereinstimmenden Ergebnissen. Danach hat der Durchmesser der Atome und Molekeln die Größenordnung eines zehnmillionstel Millimeters, einer Länge, die sich zum Millimeter verhält wie die Dicke des dünnsten Haares zu einem Kilometer. Schon kleine Mengen chemischer Stoffe enthalten ganz ungeheure Zahlen von Molekeln und Atomen. Ein Fingerhut Wasser umschließt ungefähr so viele Wassermolekeln, wie Fingerhüte Wasser in allen Weltmeeren zusammen sind. In einem Kubikzentimeter eines Gases, z. B. der Luft, befinden sich 30 Trillionen Molekeln. Eine Trillion ist eine Million Billionen. Von der Riesengröße solcher Zahlen kann man sich kaum eine Vorstellung machen, wenn man ja auch leider bei uns jetzt gewohnt ist, mit Billionen und Trillionen Papiermark um sich zu werfen. Was eine Billion wirklich bedeutet, läßt das folgende Beispiel ahnen. Denken wir uns eine Billion der längst im Meere der Papierflut versunkenen Einmarkscheine. Das Gewicht eines solchen Scheines ist  $\frac{1}{2}$  g, die Länge 9 cm, die Dicke 0,085 mm. Die Billion Scheine wöge 500 000 t, zu deren Fortschaffung 50 000 Eisenbahngüterwagen erforderlich wären. Dicht aufeinander gepackt ergäben die Scheine einen Papierstoß von 85 000 km Höhe; er reichte mehr als zweimal rund um die Erde herum. Legten wir die Scheine alle hintereinander, so bekämen wir ein Papierband von 90 Mill. km Länge, d. h. weit mehr als der halben Entfernung der Erde von der Sonne (150 Mill. km).

Noch vor einem Menschenalter machte die Forschung vor den Atomen halt. Zuverlässiges über den Bau der Atome selbst zu erkunden, schien außerhalb der wissenschaftlichen Möglichkeiten zu liegen.

<sup>1)</sup> Der vorstehende gemeinfaßliche Aufsatz soll die Einleitung zu späteren Berichten über Neuheiten auf dem Gebiete der Atomforschung bilden.  
Der Schriftleiter.

Das unmöglich Scheinende ist geschehen. Trotz der durch den Weltkrieg verursachten Erschwernisse gelang es in den letzten Jahrzehnten, eine ganze Reihe von Wegen zu finden, die zu wichtigen Aufschlüssen über das Wesen des Atoms führten. Es unterliegt heute keinem Zweifel mehr, daß die Atome selbst noch höchst verwickelte Gebilde und keineswegs die letzten Bausteine der Materie sind.

Während man früher das Wasserstoffatom, das leichteste aller Elementatome, für die kleinste Einheit des Stoffes hielt, fand man in den sogenannten Elektronen noch weit kleinere stoffliche Teilchen. Die Elektronen, die, wie wir gleich sehen werden, sehr wichtige Bestandteile der Elementatome darstellen, sind nichts anderes als die schon seit langem bekannten Kathodenstrahlen. Hier steht vor uns eine „Kathodenröhre“: Zwei in einem stark luftverdünnten Gefäß befindlichen metallenen Elektroden wird hochgespannter elektrischer Strom zugeführt. Von der negativen Elektrode, der „Kathode“, gehen die „Kathodenstrahlen“, ein Strom von Elektronen, aus. An sich dem Auge unerkennbar, lassen sie ihren Weg leicht sichtbar machen, da sie die Fähigkeit besitzen, gewisse Stoffe zum Leuchten zu bringen. In dem Rohre wird durch einen mit einem Spalt versehenen Metallschirm aus dem Kathodenstrahlbüschel ein schmales Bündel ausgesondert. Es streift auf seinem weiteren Gange einen mit Schwefelzink bestrichenen Schirm. Deutlich erkennen wir den Weg des Elektronenstrahles als hell leuchtenden geraden Strich. Diese Kathodenstrahlen oder Elektronen sind die Träger, sozusagen die Atome der negativen Elektrizität. Ein jedes Elektron trägt ein elektrisches „Elementarquantum“. Sein Gewicht ist, im Vergleich zu den Gewichten der gewöhnlichen Atome, überaus klein, nämlich nur etwa  $\frac{1}{2000}$  vom Gewicht eines Wasserstoffatoms. Die elektrische Ladung der Elektronen gibt sich dadurch zu erkennen, daß diese durch elektrische oder magnetische Kräfte aus ihren Bahnen abgelenkt werden. Nähern wir unserem Apparat den Pol eines Magneten, so krümmt sich die vorher geradlinige Bahn der Elektronen. Durch den anderen Magneten wird sie nach der entgegengesetzten Richtung gebogen. Indem man Sinn und Größe der Ablenkungen bestimmt, welche die Strahlen durch bekannte magnetische und elektrische Kräfte erfahren, kann man Gewicht, Geschwindigkeit und elektrische Ladung der Elektronen — und ganz entsprechend auch anderer ähnlicher elektrisch geladener Strahlen — ermitteln. Unter „Strahl“ haben wir hier einen Strahl stofflicher Teilchen zu verstehen, nach Art eines Wasserstrahles, nicht eine Schwingungserscheinung, wie bei den Lichtstrahlen.

Am sinnfälligsten beweist den zusammengesetzten Bau der Atome die „Radiochemie“, die Chemie des Radiums und der übrigen „radioaktiven“ Elemente. Das Radium, ein metallisches Element, erleidet vor unseren Augen von selbst einen Zerfall seiner Atome. Er ist von seltsamen Erscheinungen, z. B. von starker Wärmeentwicklung, begleitet und führt zunächst zur Entstehung zweier gasförmiger Elemente (Helium, Radiumemanation), alsdann zu weiteren Zerfallsprodukten, deren letztes das allbekannte Element Blei ist.

Dieser Atomzerfall ist gänzlich verschieden von den gewöhnlichen chemischen Vorgängen; er gleicht einer Explosion von unerhörter Heftigkeit. Millionenfach größere Energiemengen werden dabei frei als bei den stürmischsten sonstigen chemischen Reaktionen, wie z. B. bei der Zersetzung der stärksten Sprengstoffe. Der Gewaltigkeit der Atomexplosion entsprechen die Geschwindigkeiten, mit denen die Bruchstücke des zerfallenden Atoms, nämlich Elektronen und neugebildete Atome, weggeschleudert werden. Die Elektronen sausen mit beinahe Lichtgeschwindigkeit, d. h. 300 000 km in der Sekunde, in den Raum hinein; die schwereren und trägeren Heliumteilchen noch mit  $\frac{1}{10}$  Lichtgeschwindigkeit. Infolgedessen vermögen diese Atomsprengstücke trotz ihrer Winzigkeit erstaunliche Wirkungen und merkwürdige physikalische und chemische Erscheinungen hervorzurufen. Die lebendige Kraft einer bewegten Masse wächst mit dem Quadrat der Geschwindigkeit. Könnte man die gewöhnliche Geschwindigkeit eines etwa 8 g schweren Gewehrsgeschosses — sie sei zu rund 1 km in der Sekunde angenommen — auf  $\frac{1}{10}$  Lichtgeschwindigkeit, also 30 000 km in der Sekunde, steigern, so würden sich die lebendige Kraft und die Durchschlagswirkung des kleinen Geschosses derartig erhöhen, daß sie einer bewegten Masse von 1 km Sekunden-geschwindigkeit und 7200 t Gewicht entsprächen. So ist es zu verstehen, daß das einzelne aus dem zerfallenden Radiumatom herausgeschleuderte Heliumteilchen Hunderttausende von Luftmolekeln zerschmettert, denen es auf seinem Wege begegnet. Die getroffenen, vorher

elektrisch neutralen Luftmolekeln nehmen dabei elektrische Ladungen an und gewinnen dadurch eine Eigenschaft, die uns in den Stand setzt, die Bahn eines solchen Heliumteilchens oder anderer ähnlich schnell bewegter Atombruchstücke sichtbar zu machen. Sie veranlassen nämlich in ihrem elektrisch geladenen Zustand die Verflüssigung von Dämpfen; sie wirken, wie man zu sagen pflegt, als Niederschlagskerne. Läßt man in ein wasserdampfgesättigtes Gefäß vom Radium ausgeschleuderte Heliumteilchen eindringen, so kennzeichnet sich deren Weg durch einen Nebelstreifen, der bei genügender Belichtung gesehen und auch photographiert werden kann.

Ein anderer die Erforschung der Atome und ihrer Bruchstücke begünstigender Umstand ist, daß elektrisch geladene Teilchen infolge der starken Anziehungs- und Abstoßungskräfte, die schon zwischen den kleinsten elektrischen Ladungen wirken, äußerst leicht nachzuweisen sind. Nähern wir einem geladenen Elektroskop ein Radiumpräparat und erzeugen dadurch in der umgebenden Luft elektrische Ladungen, so fallen die zunächst gespreizten Metallblättchen des Elektroskops schnell zusammen.

Weitere wertvolle Aufklärung über den Atombau bringen die optischen Eigenschaften der Atome. Durch Wärme, Elektrizität und andere Einflüsse lassen sich die Atome zur Aussendung von Strahlen bestimmter Wellenlängen veranlassen: Bewegungen der Atombestandteile werden zum Ausgangspunkte von Schwingungserscheinungen, die sich als Lichtstrahlen oder als unsichtbare ultraviolette und Röntgenstrahlen in den Raum hinein fortpflanzen. Dadurch bieten sich jene unendlich feinen Vorgänge unmittelbarer Beobachtung oder optischer Untersuchung dar. Kleine Ursachen, große Wirkungen! Wie ja auch eine kaum sichtbare, auf dem Wasser des Teiches zappelnde Fliege weithin erkennbare Wellen hervorruft. Aus der Art der Strahlung lassen sich, unter Benutzung des grundlegenden „Quantengesetzes“, welche die Beziehungen zwischen Energie und Strahlung in der Natur beherrscht, die wichtigsten Schlüsse auf die jene Strahlung verursachenden Vorgänge im Atom ziehen.

Mit Hilfe dieser und noch anderer Mittel ist es im Laufe zweier Jahrzehnte gelungen, ein Bild vom Bau der Atome zu gewinnen, das zwar noch keineswegs vollendet ist und noch vieler Arbeit bedarf, in seinen Hauptzügen aber der Wirklichkeit entsprechen dürfte. Es zeigt uns die Atome als eine Art winziger Abbilder des Sonnensystems: Um einen der Sonne vergleichbaren, elektrisch positiv geladenen Atomkern bewegen sich, den Planeten und Kometen ähnlich, elektrisch negativ geladene Elektronen, nach Gesetzen, die den die Bewegungen der Himmelskörper regelnden Keplerschen Gesetzen entsprechen. Atom und Sonnensystem stimmen darin überein, daß sie zum allergrößten Teile aus leerem Raum bestehen. Dort schweben Sonne, Planeten, Monde, Kometen, hier Atomkerne und Elektronen wie winzige Stäubchen in verhältnismäßig ungeheuren Räumen. Die Maße unterscheiden sich freilich gewaltig. Milliarden von Kilometern sind die äußersten Planeten von der Sonne entfernt; ihre Umlaufzeiten zählen nach Jahrzehnten und Jahrhunderten. Die äußeren Grenzen eines „Atomsystems“ entsprechen den Abmessungen, welche man früher als Atomdurchmesser bezeichnete, also etwa ein zehnmillionstel Millimeter; die Umlaufzeiten der Elektronen berechnen sich zu tausendbillionstel Sekunden. Atomkerne und Elektronen verhalten sich in ihrer Größe zum Gesamtatomraum wie ein Staubteilchen zum Kölner Dom.

Das leichteste Elementatom, das Wasserstoffatom, ist zugleich das am einfachsten gebaute: Um einen Kern, der eine positive elektrische Ladung trägt und nur ein tausendbillionstel Millimeter Durchmesser hat, kreist ein Elektron, dessen negative elektrische Ladung die positive Kernladung nach außen hin ausgleicht, so daß das Atom als Ganzes elektrisch neutral wirkt. Die schnelle Kreisbewegung verhindert das negative Elektron daran, sich mit dem positiven Kern zu vereinigen, wie es im Ruhezustande bei den entgegengesetzten, sich einander stark anziehenden elektrischen Ladungen geschehen müßte. Ähnlich liegen die Verhältnisse ja auch bei unserem Monde: Kreiste er nicht um die Erde, so würde er, der anziehenden Schwerkraft folgend, auf die Erde herabstürzen müssen.

Bei den schwereren Atomen werden die Verhältnisse verwickelter und unübersichtlicher. Als Beispiel sei angeführt, wie man sich heute das Atom des Elementes Kohlenstoff vorstellt<sup>2)</sup>: Um einen sechsfach positiv geladenen Kern bewegen sich sechs Elektronen; zwei von ihnen in annähernd kreisförmigen, die übrigen vier in gestreckt-elliptischen, nach den Ecken eines Tetraeders gerichteten Bahnen. Die letzteren bedingen die „Vierwertigkeit“ des Kohlenstoffes, seine Fähigkeit, vier andere Atome zu binden.

Die Atomkerne scheinen sich bei den komplizierteren Atomen

aus negativen Elektronen, positiven Kernen der beiden einfachsten Elemente (Wasserstoff, Helium) und aus elektrisch neutralen Wasserstoff- und Heliumatomen aufzubauen. Diese Bestandteile sind auf engsten Raum zusammengedrängt und wahrscheinlich ebenfalls in schnellster Bewegung.

Alle Beobachtungen deuten darauf hin, daß die chemischen Eigenschaften der Atome im wesentlichen nur von den äußersten Elektronen abhängen. Darum findet sich chemische Ähnlichkeit bei sonst verschiedenen Elementen, sobald die äußersten Elektronen ähnlich angeordnet sind.

Die chemische Bindung erklärt sich durch Änderungen, welche die Elektronenbahnen der beteiligten Atome erfahren, sobald diese sich einander nähern. Es können entweder Elektronen von dem einen Atomsystem in das andere übergehen, wobei entgegengesetzt elektrisch geladene Gebilde (Ionen) entstehen, die sich nun gegenseitig anziehen. Oder Elektronen verändern unter der Einwirkung der Verschiebungen, welche die im Atominnern wirkenden elektrischen Kräfte bei der Annäherung zweier Atomsysteme erleiden, ihre Bahn derart, daß sie nunmehr beide Atomkerne umkreisen und so beieinanderhalten. Zweifellos sind „chemische“ und „elektrische“ Kräfte ein und dasselbe. Dies ahnte und fühlte die Chemie schon seit langem. Daß es nun als bewiesen gelten darf, bedeutet eine starke Vereinfachung der Naturbetrachtung. Nicht minder sicher ist heute, daß es Kräfte gleicher Art sind, welche die Atombausteine im Atom, die Atome in einer Molekel, die Teilchen in einer Flüssigkeit oder in einem Kristall zusammenhalten.

Beim Atomzerfall erfolgt Sprengung des Atoms in seinem Innersten, Zertrümmerung des Atomkernes. Riesenhafte Energiemengen werden, wie wir sahen, dabei entbunden. Riesenhafte Energiemengen sind auch erforderlich, um den Atomzerfall herbeizuführen. Die gewöhnlichen chemischen und physikalischen Hilfsmittel des Chemikers erweisen sich hierfür als gänzlich unzureichend. Ajax fällt nur durch Ajax' Kraft! Im allgemeinen erfolgt der Atomzerfall von selbst, wobei vielleicht der erste Anstoß durch Eindringen äußerer Elektronen in den Atomkern gegeben wird, ein Vorgang, der wirkt wie die Initialzündung auf einen Sprengstoff. Nur unter Anwendung der ungeheuren Atomzerfallenergien ist es bis jetzt in vereinzelt Fällen gelungen, willkürlich Atome zu spalten. Wenn man die beim Zerfall radioaktiver Atome mit gewaltigen Geschwindigkeiten ausgeschleuderten Heliumkerne z. B. auf Stickstoffgas einwirken läßt, treten Wasserstoffatome als Bruchstücke zertrümmerter Stickstoffmolekeln auf. Hier haben wir die erste wahre, wenn auch vorläufig noch keiner praktischen Anwendung fähige Erfüllung der alten Alchemistensehnsucht, Elemente nach Belieben in andere zu verwandeln.

Ausführlicher auf Einzelheiten der Atomforschung einzugehen, müssen wir uns an dieser Stelle versagen. Meine Absicht war, Ihnen heute einen ersten, möglichst einfachen Überblick über die neue Atomforschung und ihre Wege zu geben.

Gewaltiges ist erreicht. Die Welt des Kleinsten hat sich uns in einem Maße erschlossen, wie man es noch vor kurzem kaum hoffen durfte. Das bedeutet einen außerordentlichen Fortschritt in der Entwicklung der Naturwissenschaft. Im Altertum: Philosophische Grübeleien; gegen Ende des Mittelalters: Begründung der Experimentalforschung, Verfeinerung des Beobachtens und Messens (Erfindung von Uhr, Mikroskop, Fernrohr, Thermometer, Luftpumpe usw.); die Aufgabe unserer Tage: Ausbau der Naturbetrachtung zu einem geschlossenen Bilde, mit dem Experiment nicht mehr als dem Wegziele, sondern als dem sicheren Wanderstabe des Menschengenies beim Erklimmen des steilen Gipfels der Erkenntnis, von dem aus alles Naturgeschehen zu überschauen ist.

Weit über das eigentliche Gebiet der Atome hinaus strahlt die Bedeutung der Atomforschung. Tausend Fäden verknüpfen den Mikrokosmos des Atoms mit dem Makrokosmos der Welt.

Indem man erkannte, welche riesigen Energien in den Atomen schlummern und bei der Atomumwandlung frei werden können, gewann man ganz neue Einsichten in das Energiegleichgewicht der Welt. Nur ein uns besonders naheliegendes Beispiel: Die in der Erdrinde enthaltenen Spuren Radium reichen nach der Rechnung hin, um durch die bei ihrem Atomzerfall entstehende Wärmemenge die Wärmeabgabe der Erdoberfläche auszugleichen.

In den letzten Jahrzehnten vertiefte sich unser Wissen beim Weltsystem nicht minder als beim Atomsystem. Die Forschung schritt über die Leistungsgrenzen des Fernrohrs hinaus wie über diejenigen des Mikroskops.

Wir sind heute unterrichtet über Entfernung, Durchmesser, Masse und Bewegung der Fixsterne. Wir wissen, wie sich das Sternensystem in Systeme gliedert, gleich dem Milchstraßensystem, dem unser Sonnensystem angehört. Aus zuverlässigen Beobachtungen muß man schließen, daß alle Fixsterne, so ungleich sie an Größe, an Dichte und an

<sup>2)</sup> Abbildung: Ztschr. f. angew. Chem. 1923, 526, in der Abhandlung d. Herrn A. v. Weinberg „Über die Entstehung der chemischen Elemente“.

Helligkeit sind, in ihrer Masse annähernd übereinstimmen. Über die Unsicherheit bloßer Vermutungen erhoben, liegt das Werden der Sterne vor uns: Wie sich im Kampfe von Schwerkraft und Strahlungsdruck die Entwicklung vom Weltennebel zum Riesenstern, zum Zwergstern, endlich zum dunklen Stern vollzieht.

Das Atom: eine Welt im Kleinen — die Himmelskörper: Atome der Welt. In vieler Hinsicht trifft dieser Vergleich zu: In der Ähnlichkeit, wie ungefähr massenreiche Körper in der Leere ungeheurer Räume verteilt und zu Systemen zusammengeschlossen sind; in der Übereinstimmung der Bahnen, in denen sie sich um Zentralkörper bewegen; auch in den von riesiger Energieentwicklung begleiteten Katastrophen, die sie erleiden können; die einen im Atomzerfall, die anderen in jenen noch unerklärlichen, gewaltigen Vorgängen, von denen uns das plötzliche helle Aufleuchten vorher dunkler Sterne unheimliche Kunde gibt. Dichterische Phantasie möge das Bild ausmalen und die Himmelskörpersysteme als Atome und Molekeln eines Riesenorganismus betrachten oder die Atombestandteile mit denkenden Wesen bevölkern und deren Eindrücke schildern. Wir wollen uns in den nüchternen Grenzen einer Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften halten.

Vieles, das größte bleibt der Wissenschaft noch zu tun. „Geheimnisvoll am lichten Tag, läßt sich Natur des Schleiers nicht berauben.“ Ungelöst sind, um nur wenig zu nennen, die Rätsel der Elektrizität, der Schwerkraft, des Weltäthers. Wird ihre Lösung gelingen? Was wird uns die Atomforschung weiter beschern? Werden wir lernen, die ungeheuren Energien der Atomumwandlung der Menschheit dienstbar zu machen, Elemente nach unserem Belieben ineinander umzuwandeln und so dem Mangel an wichtigen Grundstoffen abzuhelfen? Vorläufig erspäht das sehnsüchtige Auge hierfür noch keine Andeutungen. Doch, darf man in der Wissenschaft prophezeien? Oft folgte dem ersten Begreifen einer Naturerscheinung überraschend schnell das Meistern. Die Naturwissenschaft wird ihren Siegeszug fortsetzen. Möchte Deutschland dabei nicht allzusehr zurückbleiben! Im Kreise der Mitglieder und Freunde der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften wagt man es zu hoffen, so schwer auch die deutsche Wissenschaft von Not, Ungünstigkeit und Unverstand bedroht ist. [A. 228.]

## Farbstoffe der Phenanthrenreihe. Ein Beitrag zur Konstitution von Farbstoffen\*).

Von KURT BRASS.

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des Deutschen Forschungsinstituts für Textil-Industrie Stuttgart-Reutlingen.

(Eingeg. 30.9. 1923.)

In den Jahren 1922 und 1923, also gerade in einer Zeit, in der die organische Chemie auf eine 50jährige Kenntnis des Phenanthrens bzw. Phenanthrenchinons zurückblickt, sind, wie zur Erinnerung an die Entdeckungen von C. Graebe und von R. Fittig, eine große Zahl von Arbeiten im Phenanthrengebiet geschaffen worden.

E. R. Watson und S. Dutt haben neue Farbstoffe aus Phenanthrenchinon<sup>1)</sup> herzustellen versucht, und P. Friedländer, W. Herzog und G. v. Voß haben den noch unbekannten 2'-Thionaphthen-9'-phenanthrenindigo<sup>2)</sup> synthetisiert. Auch in die Chemie der organischen Radikale mit einwertigem Sauerstoff hat das Phenanthren Eingang gefunden durch die Arbeit von St. Goldschmidt und W. Schmidt über Phenanthroxyle<sup>3)</sup>. Als Fortsetzung der erwähnten Arbeit über Farbstoffe aus Phenanthrenchinon sind die Untersuchungen von A. Ch. Sircar und S. Dutt über Phenanthronaphthazine und diejenigen von S. Dutt über Naphthoflavinduline<sup>4)</sup> anzusehen. Auch J. Schmidt hat seine „Studien in der Phenanthrenreihe“ wieder aufgenommen. Diese Arbeiten, mit den Mitarbeitern O. Spoun und O. Schairer, berichten über Abkömmlinge des Phenanthrens und Phenanthrenchinons, die aus 2-Nitro-phenanthrenchinon<sup>5)</sup> hergestellt wurden, sowie über die Gewinnung von 2-Oxy-morpholchinon aus 4-Nitro-phenanthrenchinon<sup>6)</sup>. Es wurde ferner von A. Ch. Sircar und G. Ch. Sircar eine Arbeit<sup>7)</sup> veröffentlicht, worin die Darstellung von Nitroanilino-phenanthren-iminazolen beschrieben wird; auch diese sind Farbstoffe.

\* Vortrag in der Fachgruppe „Organ. Chemie“ bei der Herbsttagung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena am 28. 9. 1923.

1) Journ. Chem. Soc. 119, 1211 [1921]; C. 22, I, 97.

2) B. 55, 1592 [1922].

3) B. 55, 3197 [1922].

4) Journ. Chem. Soc. 121, 1944 u. 1951 [1922]; C. 23, I, 539.

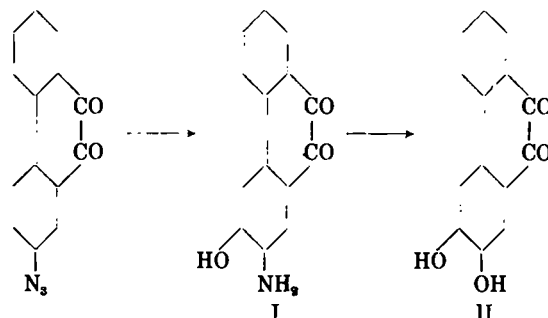
5) B. 55, 1194 [1922].

6) B. 56, 1331 [1923].

7) Journ. Chem. Soc. 123, 1559 [1922]; C. 23, III, 769.

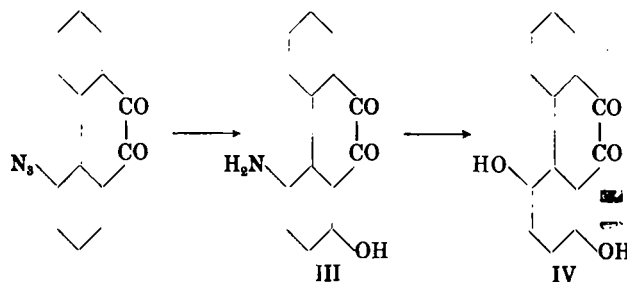
Endlich haben K. Brass und E. Ferber mehrere Anilino-phenanthrenchinone dargestellt<sup>8)</sup>, nachdem es gelungen war, eine gute Darstellungsmethode für Amino-phenanthrenchinone<sup>9)</sup> zu finden. Letztere besteht in der glatt verlaufenden Reduktion der Nitro-phenanthrenchinone mit Hilfe von Natriumhydrosulfit oder Natriumsulphydrat. So kann man nun die bisher schwer zugänglich gewesenen Amino-phenanthrenchinone leicht gewinnen. Ihre leichte Zugänglichkeit hat Veranlassung gegeben, sie näher zu studieren, was alsbald zur Auffindung der Phenanthrenchinonazide<sup>10)</sup> führte. Darüber und über die sehr interessanten weiteren Umwandlungen dieser letzteren wird ausführlich an anderer Stelle<sup>11)</sup> berichtet werden.

Deshalb sei hier nur kurz mitgeteilt, daß sich die Azide des Phenanthrenchinons ähnlich verhalten wie die einfachen Phenylazide. Dies gilt insbesondere von der Zersetzung der Azide mit Schwefelsäure. Diese führt in der Benzolreihe zu p- oder o-Amino-phenolen. Phenanthrenchinon-2-azid liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure 3-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon (I), welches auf die übliche Art des Diazotierens und Verkochens leicht übergeführt werden kann in 2,3-Dioxy-phenanthrenchinon (II).



Daneben wird auffallenderweise 2-Amino-phenanthrenchinon regeneriert. Auch für dieses Auftreten der den Aziden entsprechenden Basen bei der sauren Zersetzung der ersteren gibt es genug Beispiele in der Benzolreihe.

Weiter konnte gezeigt werden, daß aus Phenanthrenchinon-4-azid beim Verkochen mit Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon (III), unter anderen Bedingungen aber als einziges Zerfallsprodukt quantitativ 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon (IV) entsteht.



Bemerkenswert ist der Eintritt eines Substituenten (der Hydroxylgruppe) in die 1-Stellung des Phenanthrenchinons, weil es bisher noch in keinem einzigen Falle gelungen ist, 1-Derivate des Phenanthrenchinons zu erhalten.

Die Zersetzung der Phenanthrenchinonazide, die so verschieden in der 2- und in der 4-Reihe verläuft, ist ein Verfahren, welches gestattet, Amino-oxy- und Dioxy-phenanthrenchinone bequem herzustellen. Worauf hier aber näher eingegangen werden soll, das ist der Farbstoffcharakter dieser neuen Phenanthrenchinonderivate.

Die Verbindungen I, II, III und IV, von denen noch keine bis jetzt bekannt war<sup>12)</sup>, wurden hinsichtlich ihres Verhaltens zur animalischen und zur vegetabilischen Faser systematisch untersucht: 3-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon und 2,3-Dioxy-phenanthrenchinon sind sehr gute, sauer ziehende Wollfarbstoffe. Für Baumwolle eignen sie sich weniger. 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon und 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon sind ausgezeichnete Woll- und Baumwollfarbstoffe, deren

8) B. 55, 541 [1922].

9) D. R. P. (v. K. Brass v. J. 1921) 373 976.

10) Vortr. b. d. Tagung d. Südwestd. Chemiedoz. 10. 12. 1922 in Frankfurt a. M. und Diss. E. Ferber, München, Techn. Hochschule, 1922.

11) K. Brass, E. Ferber und J. Stadler B. 57, 121 [1924], sowie K. Brass und J. Stadler B. 57, 128 [1924].

12) Nur 2,3-Dioxy-phenanthrenchinon wurde als Dimethyläther v. R. Pschorr u. W. Buckow synthet. hergestellt; B. 33, 1832 [1900].