

dellen von Proteinen Schritt für Schritt die chemischen Reaktionen studiert, die zu dem Ernstfall: „Die tierische Haut im Gerbereibetriebe“ in Beziehung stehen könnten. Dann der Zugang, der sich eröffnet, wenn man mit dem Rüstzeug der Chemie, Kolloidchemie und Physik an den in Betracht kommenden Eiweißstoffen, vor allem Gelatine und Kollagen, die Gesetzmäßigkeiten erforscht, die den Prozeß der Lederbildung beherrschen. Endlich aber der Weg der histologischen Methode, welche die Haut, wie sie im Schlachthof, in der Einsalzerei, in den Gruben und Walfässern der Gerbereien als feinorganisierter Faserstoff vorkommt und allmählich der völligen Verwandlung in Leder entgegenrollt, im wahren Sinne des Wortes unter die Lupe nimmt. Einerseits untersucht sie mit der unmittelbaren Hilfe visueller Betrachtung die durch das Trocknen und chemische Agenzien bewirkten Änderungen, welchen beim Konservieren, Weichen, Äschern, Beizen und Gerben die Strukturelemente der Haut unterliegen. Andererseits aber trägt sie der Tatsache Rechnung, daß letzten Endes der Chemismus der wohlgeleiteten Vorbereitung und Gerbung der Haut das Ziel hat, unter — bei verschiedenen Ledersorten quantitativ variierender aber immer — weitgehender Wahrung der ursprünglichen Gewebestruktur des Coriums aus dem leichtverderblichen Rohstoff das stabile Leder zu machen.

Man erkennt demnach ohne weiteres die singuläre Bedeutung, welche die histologische Forschung für die Gerberei besitzt. Sie ist früher insofern nicht genügend berücksichtigt worden, als man sich vielfach damit begnügte, die von der Humanmedizin übermittelten reichlichen Studienergebnisse an menschlicher Haut unmittelbar auf das Gerbereigebiet zu übertragen. Neuerdings haben in Erkenntnis dieses Mangels auch verschiedene Gerbereichemiker unter Berücksichtigung der speziellen Probleme ihres Arbeitsgebietes gleichsam als Dilettanten, jedoch mit entschiedenem Erfolg histologische Studien an tierischen Häuten aufgenommen.

Das Buch von Küntzel stellt nun die Arbeit eines zünftigen Zoologen dar, welcher in jahrelanger Tätigkeit an dem von E. Stiasny geleiteten Institut für Gerbereichemie an der technischen Hochschule in Darmstadt seine histologischen Studien an verschiedensten Säugetierhäuten abschließend im Sinne der Gerbereiproblematik getrieben hat. Das Ergebnis dieser Studien ist in der „Histologie der tierischen Haut“ mit erfreulicher Klarheit, an einem schönen, auf Grund von mikroskopischen Präparaten gezeichneten Bildermaterial illustriert, niedergelegt. Der Fachmann wird dieses gut geschriebene, eine persönliche Note tragende Büchlein mit wahren Genuß lesen und nur wünschen, daß bei einer hoffentlichen erweiterten Neuauflage die vollkommen fehlende Zitierung der Zeitschriftenliteratur im Text nachgetragen werde.

Gerngross. [BB. 390.]

Handbuch der Mineralchemie. Herausgegeben von C. Doelter u. H. Leitmeier. Mit vielen Abb., Tabellen, Diagrammen und Tafeln. Bd. IV. 3. (Bog. 21–30.) Verlag Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1925. Geh. M 8,—

Der vorliegende Band setzt die Besprechung der sulfidischen Mineralien fort und behandelt sodann die Verbindungen von Schwefel, Arsen, Antimon, Wismut mit Germanium, sowie mit Zinn, Blei und anderen Metallen. Es sind 58 Mineralien, die hier von M. Seebach, C. Doelter, M. Henglein besprochen werden. Wir verweisen auf die Referate über die bereits erschienenen Bände.

Schuch, [BB. 269.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

E. G. Acheson, Erfinder des Carborundums und künstlichen Graphits, feierte am 9. März den 70. Geburtstag. — Fabrikdirektor Dr.-Ing. E. h. E. Milde, Goldschmied bei Deutsch-Lissa, Gründer des Bezirksvereins Mittel- und Niederschlesien, wird den 70. Geburtstag am 22. März begehen.

Ernannt wurden: Dr. B. Gudden, a. o. Prof. an der Universität Göttingen, vom 1. April 1926 ab zum etatsmäßigen o. Prof. für Experimentalphysik an der Universität

Erlangen, als Nachfolger von Geh. Rat E. Wiedemann. — Dr. E. Schiebold, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem, vom 1. April ab zum planmäßigen a. o. Prof. der physikalisch-chemischen Mineralogie, Petrographie und Feinbaulehre in der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig. — Dr. M. Siber, Chemie-assessor der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, München, zum etatsmäßigen Regierungschemiker der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel in Erlangen.

Dr. G. Wittig, Assistent am chemischen Institut der Universität Marburg, habilitierte sich als Privatdozent.

Gestorben sind: Dr. phil. O. Kaufmann, Inhaber der Firmen Farbwerke M. Mühsam G. m. b. H. und Gebr. Pfanne G. m. b. H., im Alter von 47 Jahren am 8. März in Berlin. — Chemiker K. Meyer, Sohn von Prof. H. Meyer von der deutschen Universität Prag, im Alter von 24 Jahren. — Dr. L. Milch, Mitglied des Aufsichtsrates der Chemischen Fabrik Milch A.-G., Oranienburg b. Berlin, und Vorsitzender des Aufsichtsrates der Hartwig Kantorowicz A.-G., Berlin, am 20. Februar. — Dr. E. Mohr, a. o. Prof. der Chemie der Universität Heidelberg, im Alter von 49 Jahren am 7. März. — Dr. J. Stern, Direktor des Nahrungsmitteluntersuchungsamtes des Kreises Kreuznach in Bad Kreuznach.

Ausland: Ernann: Mr. F. L. Usher, von der Universität London zum D. Sc. für Chemie.

Gestorben: A. R. Cushny, F. R. S., Prof. für Pharmakologie der Universität Edinburgh.

Verein deutscher Chemiker.

Hauptversammlung Kiel

vom 26.—29. Mai 1926.

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz: J. Ephraim, Berlin: „Der Begriff der chemischen Verbindungen und chemischen Vorgänge im Patentrecht“.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie: O. Gerngross, Berlin: „Über die Anwendung des Ultraviolett-Lichtes für die Erkennung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen“.

Aus den Bezirksvereinen.

Bezirksverein Hamburg. In der Sitzung am 4. Dezember 1925 im Chemischen Staatsinstitut sprach Dr. A. Blumann über das Thema: „Autoxydation bei Terpenen“.

Vortr. führte etwa folgendes aus: Unter Autoxydation versteht man die bei der Einwirkung molaren Sauerstoffs (Luftsauerstoffs) von selbst verlaufenden Oxydationserscheinungen. Sie vollziehen sich im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur, daher auch noch die häufige Bezeichnung dieser Vorgänge als solche der langsamen Verbrennung. Sie werden schon seit längerer Zeit bei ätherischen Ölen beobachtet. Diese verändern sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäßen sehr bald, sie werden dickflüssiger, verändern die Farbe, ferner den Geruch, und die physikalischen Eigenschaften, wie Dichte und optische Drehung, werden anders. Am auffälligsten sind diese Erscheinungen beim Terpinolöl.

Bereits Chr. Schönbein, der Entdecker des Ozons (1840), hat sich eingehend mit dem autoxydierten Terpinolöl beschäftigt. Er stellte fest, daß aktiviertes, d. h. autoxydiertes Terpinolöl die Eigenschaft hat, viele Stoffe, wie Indigolösung, Arsen, Phosphor, Jodkalium, ja selbst Blei zu oxydieren. Da ihm eine Reihe von Parallelversuchen zwischen Ozon und autoxydiertem Terpinolöl die Gleichartigkeit des Oxydationsvermögens zu beweisen schien, glaubte er sich zu dem Schlusse berechtigt, daß Terpinolöl die Fähigkeit besäße, den Sauerstoff der Luft in Ozon umzuwandeln. Als erster verworf er die bis dahin selbstverständliche Anschauung, daß die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem autoxydablen Stoff, wie er sagte, „Knall und Fall“ erfolge. Er beschrieb vielmehr dieses Endergebnis als die Schlußzene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas. Die Verfolgung dieser

Zwischenstufen hat Schönbein selbst in Angriff genommen, aber erst im Laufe der sich verfeinernden Experimentierkunst ließ sich dies verwinkelte Gebiet entwirren.

Nach Schönbein trat eine Reihe anderer Forscher auf, welche verschiedene Ergebnisse bei der Untersuchung des autoxydierten Terpentins erhielten. Es ist das Verdienst Englers und seiner Mitarbeiter, hier Ordnung geschafft zu haben. Durch klar durchgeführte Experimente konnten sie nachweisen, daß der aktive Sauerstoff im Terpentinöl weder aus gebildetem Ozon oder atomarem Sauerstoff, noch aus Wasserstoffperoxyd bestand. Sie fanden, daß der Sauerstoff sich molekular anlagert in Form peroxydarter Verbindungen, der sogenannten Moloxyde. Diese Annahme erklärt die Erscheinung, daß verschlossen aufbewahrtes, oxydiertes Terpentinöl nach Jahren noch auf andere Stoffe oxydierend wirken kann, während Ozon oder atomarer Sauerstoff in dieser Zeit zur Weiteroxydation des Terpentins verbraucht worden wäre. Diese Moloxyde zersetzen sich manchmal beim Erhitzen unter explosionsartigen Erscheinungen; es entsteht dabei unter anderm Kohlenoxyd. Die erwähnten Moloxyde können auch auf unangegriffenes Terpentinöl einwirken, wobei aus Terpentinöl ein sekundärer Alkohol, das Verbenol, und ein Keton, das Verbenon, entstehen, deren Geruch ganz anders ist als der des frischen Terpentins.

Das in vielen ätherischen Ölen, besonders im Citronen- und Pomeranzenöl vorkommende Limonen geht bei der Autoxydation in ähnlicher Weise in einen sekundären Alkohol, das Carveol, und in ein Keton, das (im Kümmelöl enthaltene) Carvon über. Durch das Entstehen dieser letzteren Stoffe werden die ätherischen Öle der Citrusarten für die Parfüm- und Getränkeindustrie unbrauchbar. Andere Terpene und Terpenabkömmlinge verhalten sich bei der Autoxydation ähnlich bis auf einige Ausnahmen. Der Mechanismus der Reaktion ist noch wenig geklärt. Es bleibt der Forschung vorbehalten, in dieses schwierige Gebiet weiteres Licht zu bringen.

In der Aussprache wurde die Frage aufgeworfen, wie denn wohlriechende Wässer und Getränke (z. B. Liköre) ihren Geruch oder ihren Geschmack behalten können, wenn die zu ihrer Herstellung verwandten ätherischen Öle so empfindlich sind. Hier übt wahrscheinlich der als Lösungsmittel verwandte Alkohol eine stark konservierende Wirkung aus. In Parfüms und Likören sind gerade diejenigen Bestandteile ätherischer Öle, welche am leichtesten der Autoxydation anheimfallen, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in wässrigem Alkohol nur in geringen Mengen vorhanden. Im übrigen bringt die lebende Pflanze Stoffe hervor, welche die Autoxydation der von ihr erzeugten ätherischen Öle verhindern und welche jedenfalls noch in den handgepreßten Ölen der Citrusarten enthalten sind. Daher auch wohl die größere Haltbarkeit der auf diese Weise gewonnenen Öle gegenüber den destillierten.

Bezirksverein Thüringen. Sitzung am 4. Februar 1926 gemeinsam mit der Chemischen Gesellschaft zu Jena im Hörsaal I des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

1. A. Gutbier: „Aus Jenas chemischer Vergangenheit“.

Vortr. berichtete über den Einfluß Goethes auf die Entwicklung des chemischen Unterrichts in Jena unter Döbereiner.

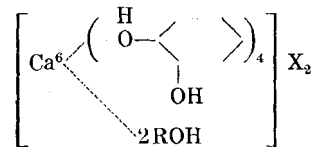
2. W. Hieber: „Über die spezifischen Einflüsse bei der Bildung von Molekülverbindungen“.

Einleitend wird auf die besondere Neigung der Salze verschiedener Metalle, häufig mit bestimmten Addenden — Ammoniak oder Amine einerseits oder Wasser, bzw. Alkohole, Ester, Ketone usw. andererseits — wohldefinierte Komplexverbindungen einzugehen, hingewiesen. Während z. B. bei den Schwermetallen der 8. (mit Ausnahme des Eisens!), 1. und 2. Gruppe die Tendenz zur Bildung von Ammoniakaten sehr ausgeprägt ist, sind von Alkali- und Erdalkalisalzen in erster Linie Hydrate (Alkoholate usw.) bekannt, und die Ammoniakate derselben sind nur bei Ausschluß von Wasser existenzfähig und gewöhnlich durch geringe Stabilität (verglichen mit denjenigen der Schwermetallsalze) ausgezeichnet. Zweifellos kommt hierin die „spezifische Affinität“ der betreffenden Metalle gegenüber den zu addierenden Komponenten (Amin- oder ol-Verbindungen) zum Ausdruck, die ganz allge-

mein bei der Komplexbildung eine hervorragende Rolle spielt¹⁾.

Die Resultate einer Untersuchung über die Metallsalzverbindungen des o-Phenylendiamins, auf die besonders eingegangen wird, zeigen außerdem noch deutlich, wie wesentlich die spezifische Natur der zur Nebenvaleanzbetätigung befähigten Gruppen bei der Bildung von Komplexen ins Gewicht fällt.

Die Verbindungen des Brenzkatechins mit Neutralsalzen²⁾ sind im Vergleich zu den cyclisch konstituierten, von A. Grün untersuchten Metallsalzykloten recht labil. Dies geht insbesondere aus dem Verhalten der von Weinland dargestellten Calciumhalogenidverbindungen des Brenzkatechins

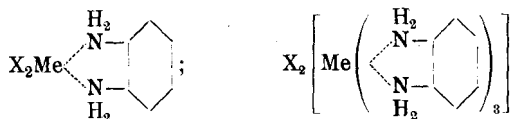


hervor, die in Wasser vollkommen in ihre Komponenten zerfallen. Außerdem sind sie besonders deshalb bemerkenswert, als in ihnen das Brenzkatechin, im Unterschied von Glykol oder Äthylendiamin, nur koordinativ einwertig fungiert.

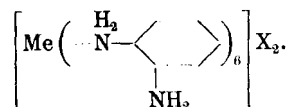
Die Untersuchung von Metallsalzverbindungen des o-Phenylendiamins erschien daher in verschiedener Hinsicht von Interesse: es war möglich, daß das aromatische 1,2-Diamin sich dem Äthylendiamin in der Tendenz zur Bildung stabiler, cyclischer Nebenvaleanzverbindungen anschließt, andererseits konnte es sich von diesem hierin in ähnlicher Weise unterscheiden wie Brenzkatechin von Glykol.

Es wurden o-Phenylendiaminverbindungen mit Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- und Cadmiumsalzen untersucht. Bemerkenswert ist zunächst die überaus große Mannigfaltigkeit in ihrer Zusammensetzung: es konnten Salze mit 1, 2, 3, 4 und 6 Molekülen o-Phenylendiamin erhalten werden. Die gewöhnlich kristallwasserfreien Verbindungen sind sämtlich gut kristallisiert, aber durch relativ sehr geringe Beständigkeit ausgezeichnet. In wässriger Lösung sind sie, wie insbesondere aus der elektrischen Leitfähigkeit erschlossen werden konnte, weitgehend in ihre Komponenten zerfallen. Eine geringe Stabilitätserhöhung infolge Komplexbildung ist indessen eingetreten, wie daraus hervorgeht, daß z. B. die Zinkverbindungen in Wasser (bei vergleichbarer Konzentration) nicht so weitgehend hydrolytisch gespalten sind wie die gewöhnlichen Zinksalze.

In den Salzen mit 1, 2 und 3 Molekülen o-Phenylendiamin wird — wie bei den analogen Äthylendiaminverbindungen — koordinativ zweiwertiges Diamin angenommen; die Metalle erscheinen dann zugleich mit den für sie typischen Koordinationszahlen 4 und 6, z. B.



Dagegen können die Verbindungen mit 4 und 6 Molekülen o-Phenylendiamin mit koordinativ nur einwertigem Diamin aufgefaßt werden, da aus räumlichen Gründen höhere Koordinationszahlen als 6 gerade für Kobalt und Nickel nach Straubel-Hüttig recht unwahrscheinlich sind:



o-Phenylendiamin kommt somit in vielerlei Hinsicht in Parallele zum Brenzkatechin: wie bei diesem, so zeigt sich auch hier der „aromatische Charakter“ bei der Komplexbildung in der deutlichen Abschwächung der Nebenvaleanzkräfte, die in der geringen Stabilität der betreffenden Verbindungen zum

¹⁾ Vgl. auch Biltz, Naturwiss. 13, 500 [1925].

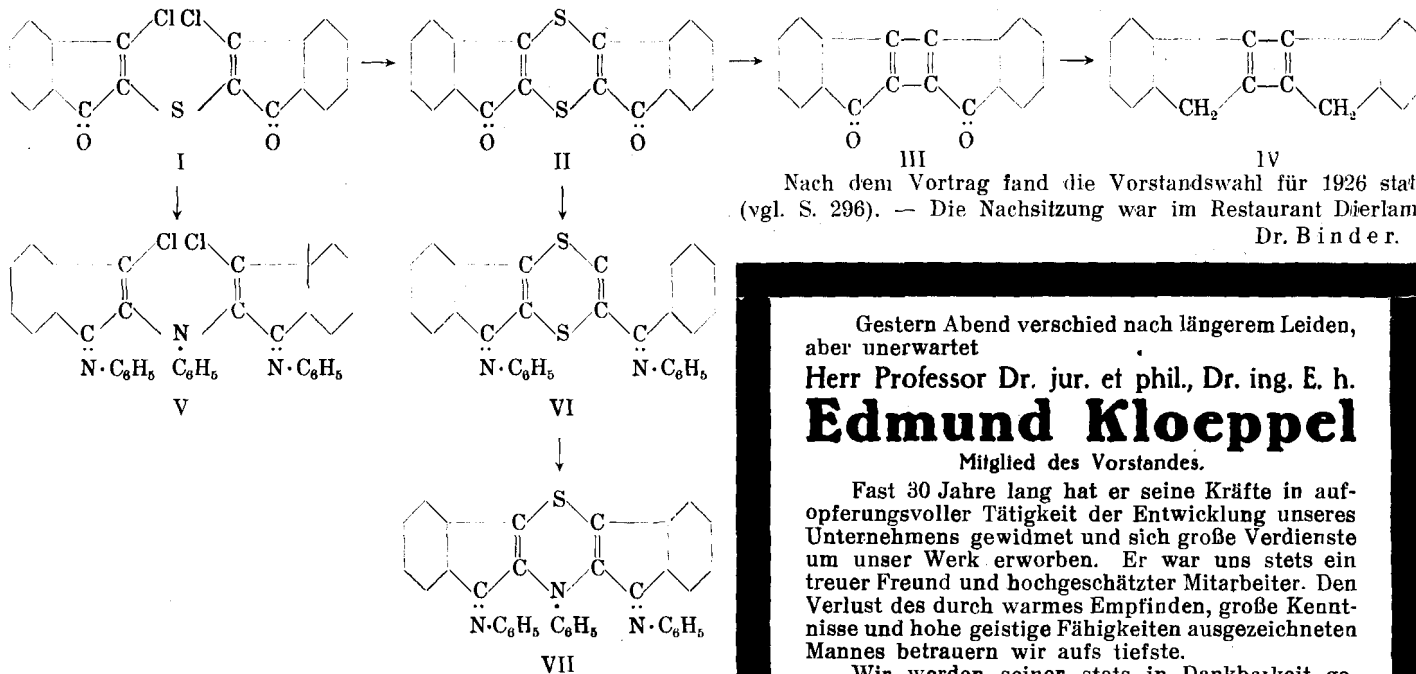
²⁾ Die bekannten, sehr beständigen Salzverbindungen des Brenzkatechins mit Schwermetallen, die jedenfalls innere Komplexsalze darstellen, gehören nicht hierher.

Ausdruck kommt, und insbesondere in dem auffallenden Wechsel des Koordinationswerts.

Brenzkatechinverbindungen mit Neutralsalzen von Zink (Kobalt-, Nickel-, Kupfer-), sowie o-Phenylendiaminverbindungen von Calcium konnten — entsprechend den bekannten „spezifischen“ Valenzverhältnissen bei diesen Metallen — nicht isoliert werden. — Dagegen leiten sich vom Magnesium sowohl Amin- wie ol-Verbindungen ab. Um gut vergleichbares Material zu erhalten, werden daher unter den angegebenen Gesichtspunkten insbesondere noch Magnesium- (sowie Beryllium-)salze auf ihr Verhalten gegenüber o-Phenylendiamin und Brenzkatechin untersucht.

(Unter Mitarbeit von B. Nusser und Cl. Fonck.)

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am 4. Februar 1926, abends 8 Uhr, zusammen mit der Chemischen Gesellschaft, im Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart. Anwesend etwa 50 Mitglieder und Gäste. Vorsitzender Prof. Dr. Grube.



Vortrag Prof. Dr. Brass: „Über die Reaktion von Schwefelnatrium mit halogenierten Indonen und Chinonen“.

Im Anschluß an frühere Arbeiten (siehe K. Brass und Mitarbeiter B. 55, 2543 und B. 57, 104) berichtet Votr. über eine Untersuchung der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dichlorindon und auf 3,4-Dichlor- β -naphthochinon und über die Umsetzungen der erhaltenen Sulfide und Dithiine.

Aus 2 Mol Dichlorindon und 1 Mol Schwefelnatrium gelang die Darstellung eines Di-indonyl-sulfids (I), eines Zwischenproduktes der Dithiinringbildung, das weder in der α -Naphthochinon- noch in der Anthrachinon-Reihe hatte gefaßt werden können. Aus diesem Sulfid konnte mit einem weiteren Mol Schwefelnatrium, und ebenso auch aus 2 Mol Dichlorindon und 2 Mol Schwefelnatrium, Di-indonylen-dithiin (II) gewonnen werden.

Das Sulfid, das gegen hohe Temperatur und konz. Mineralsäuren vollkommen beständig ist, reagierte gegenüber sauren Reduktionsmitteln und auch mit Anilin unter Austritt des Brückenschwefels. Im letzteren Fall tritt an Stelle des Schwefels der Anilinstickstoff ein und so wurde das Dianil, eines Dichlor-indonyl-anilin (V) erhalten.

Di-indonylen-dithiin geht leicht über in Di-indon (III). Diese Ringverengung mit Hilfe der verschiedensten Reagentien führte bei den Naphtho- und Anthrachinon-dithiinen immer nur bis zu den entsprechenden Thiophen-Abkömmlingen. Bei diesen bleibt also die eine Schwefelbrücke stabil, im Di-indonylen-dithiin aber erwiesen sich beide labil. Konstitution und Molekulargröße des Diindon wurden bewiesen durch seine Herstellung aus Dichlorindon mittels Kupferpulver und durch das Molekulargewicht des ihm zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs Diinden (IV).

Die stufenweise Einwirkung von Anilin auf Diindonylen-dithiin führte über das normale Dianil (VI) zu einem um ein Schwefelatom ärmeren phenylierten Thiazin (VII) und gleichzeitig wiederum zu dem schwefelfreien Diindon.

Das Diindon scheint identisch zu sein mit dem von C. Liebermann und O. Bergami (B. 22, 786 und B. 23, 318) durch Oxydation von Truxen erhaltenen Truxenchinon (Tribenzoylenbenzol) und Diinden mit Truxen. Dieses wäre aber wichtig hinsichtlich des alten Streites wegen der Molekulargröße von Tribenzoylenbenzol.

Das zweite o-dihalogenierte Chinon endlich, 3,4-Dichlor- β -naphthochinon konnte mit Schwefelnatrium zum β -Dinaphthochinonylsulfid umgesetzt und von diesem gezeigt werden, daß seine beiden Chloratome mit Schwefelalkali unter keinen Umständen weiterreagieren; die Dithiinringbildung in der β -Naphthochinonreihe ist also auf diesem Weg nicht zu erzielen.

An der sich anschließenden Besprechung beteiligten sich: Prof. Dr. Küster und der Votr.

Nach dem Vortrag fand die Vorstandswahl für 1926 statt (vgl. S. 296). — Die Nachsitzung war im Restaurant Dierlam.
Dr. Binder.

Gestern Abend verschied nach längerem Leiden,
aber unerwartet

Herr Professor Dr. jur. et phil., Dr. ing. E. h.

Edmund Kloeppel

Mitglied des Vorstandes.

Fast 30 Jahre lang hat er seine Kräfte in aufopferungsvoller Tätigkeit der Entwicklung unseres Unternehmens gewidmet und sich große Verdienste um unser Werk erworben. Er war uns stets ein treuer Freund und hochgeschätzter Mitarbeiter. Den Verlust des durch warmes Empfinden, große Kenntnisse und hohe geistige Fähigkeiten ausgezeichneten Mannes betrauern wir aufs tiefste.

Wir werden seiner stets in Dankbarkeit gedenken.

Leverkusen bei Köln, den 3. März 1926.

**Der Vorstand und Aufsichtsrat der
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werk Leverkusen.**

Nachruf!

Am Sonntag den 7. März verschied nach mehrwöchentlichem Krankenlager an den Folgen eines Schlaganfalls unser Chemiker

Herr Dr. Carl Bennert

im 69. Lebensjahr.

Ausgerüstet mit einer umfassenden Bildung, tiefem Wissen, größter geistiger Regsamkeit und reicher erfinderischer Begabung vermochte er noch im höheren Lebensalter bei seinem vor 11 Jahren erfolgten Eintritt in unser Werk die Bearbeitung eines neuen Gebietes der Textilchemie zu beginnen und mit Erfolg bis zu seiner Erkrankung durchzuführen. Wir werden das Andenken dieses vortrefflichen Mannes in hohen Ehren halten.

**Der Vorstand
der Chemischen Fabrik Grünau
Landshoff & Meyer Aktiengesellschaft.**