

**Urbain Bellony Voisin**, Cette, Frankr. **Verfahren zur Herstellung ungefärbter Tonerde-Kalksteinzemente**, dad. gek., daß man gemäß dem Verfahren nach Patent 427 895<sup>1)</sup>, Gemische von weißem Bauxit und reinem Kalkstein oder reinem Kalk bei einer Temperatur, die geringer als ihr Erweichungspunkt, z. B. 800 bis 1100° C. ist, während einer längeren Zeit, z. B. 9 bis 12 Stunden brennt. — Die sich ergebende gebrannte und nach der Erhaltung gemahlene Masse liefert einen nicht gefärbten Zement, welcher die bemerkenswerten hydraulischen Eigenschaften der Tonerde-Kalksteinzemente besitzt. D. R. P. 437 186, Kl. 80 b, Gr. 3, vom 30. 4. 1925, ausg. 15. 11. 1926, vgl. Chem. Ztrbl. 1927 I 788.) on.

**Dr. Johann Jakob, Seebach-Zürich, Schweiz. Verfahren zur Darstellung von Kunststeinen**, dad. gek., daß man Kieselsäure oder kieseläurereiche Materialien mit Carbonaten oder anderen durch die Kieselsäure in der Hitze zerlegbaren Metallsalzen flüchtiger Säuren schmilzt. — Nach diesem Verfahren ist es möglich, diopsidartige Kunststeine, die für industrielle Zwecke als säure- und alkalienbeständiges Material von großer Zähigkeit und Druckfestigkeit geeignet sind, herzustellen. Weitere Anspr. (R. R. P. 437 187, Kl. 80 b, Gr. 8, vom 15. 11. 1925, ausg. 15. 11. 1926, vgl. Chem. Ztrbl. 1927 I 789.) on.

**Helene Dormann geb. Robrahn, Rolf Dormann und Ingo Dormann**, Berlin. **Verfahren und Vorrichtung zum Brennen von Portlandzement u. dgl. im Drehofen**, bei welchem innerhalb der Kalzinierzone ein Teil der Verbrennungsluft vorgewärmt der Flamme entgegengeblasen wird, dad. gek., daß dieser Luftstrom axial oder annähernd axial der Flamme entgegengeblasen wird. — Die Zuführung der Zweitluft wird dadurch erleichtert und gleichzeitig eine innige Brennstoffluftmischung vor der Sinterzone, d. h. in der Kalzinierzone, erreicht. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 440 747, Kl. 80 c, Gr. 14, vom 5. 12. 1924, ausg. 12. 2. 1927, vgl. Chem. Ztrbl. 1927 I 2003.) on.

**Erik Bang Cruse**, Kopenhagen. **Drehrohröfen mit gleichachsigem, erweitertem, ringförmigem Kühler**, dad. gek., daß der Kühler in der Verlängerung des Ofens liegt und eine vor dem Ofenende liegende Kammer umschließt, die vom Brenngut nicht durchlaufen wird. — Das zu kühlende Brenngut ist hier der Strahlhitze von der Sinterzone des Ofens während der Kühlung entzogen. Die Kammer im Innern des Kühlers kann als Standplatz für den Brenner benutzt werden, wodurch eine verbesserte Gelegenheit zur Beaufsichtigung des Brenners erzielt wird, oder aber der Raum kann zur Ablagerung des vom Brenngut gebildeten Staubes benutzt werden. Ferner ist die Wirtschaftlichkeit des Ofens erhöht. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 441 664, Kl. 80 c, Gr. 14, vom 29. 9. 1923, Prior. Dänemark vom 17. 10. 1922, ausg. 10. 3. 1927.) on.

**Robert Brosche**, Serbitz b. Teplitz (Tschechoslov. Rep.). **Verfahren und Vorrichtung zum Betriebe von Ziegelbrennöfen mit paarweise zusammenwirkenden Kammern**, dad. gek., daß während des Befeuerns einer Kammer die Rauchgase aus ihr unmittelbar ins Freie abgeführt werden, und daß nach Beendigung des Brennens und Abschluß der Rauchzüge die Kammer mit der nächsten durch Züge in der Trennwand verbunden wird, die einen Luftumlauf zwischen der kühlenden und der zu schmauchenden Kammer herbeiführen. — Der Ofen bietet, insbesondere im Vergleich mit einem Ringofen, folgende Vorteile: Die Anlage ist billiger, und es ist möglich, einen aufgestellten Zweikammerofen durch Zubau eines weiteren Kammerpaares zu erweitern. Auf diese Weise ist es möglich, eine Anlage von klein auf aufzubauen, ohne von Anfang an hohe Anlagekosten aufzuwenden, und andererseits, ohne bei der kleinen Anlage eine geringere Wirtschaftlichkeit in Kauf nehmen zu müssen. Ferner wird beim Brennen verschiedener Grad scharfgebrannter Ware erhalten. Der Bau größerer Kaminanlagen fällt weg. Außerdem arbeitet der Ofen wirtschaftlicher als jeder andere Ofen. Schließlich bietet er noch den weiteren Vorteil, daß bestehende Ziegelöfen mit großem Lagerraum auf diese Weise ohne große Baukosten umgeändert werden können. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 441 846, Kl. 80 c, Gr. 10, vom 14. 3. 1925, Prior. Tschechoslov. Rep. vom 15. 3. 1924, ausg. 16. 3. 1927.) on.

<sup>1)</sup> Vgl. vorstehendes Patent.

**Maurice Félix Huneau**, Sognolles, par Méry-sur-Oise, Frankreich. **Schräger Schachtofen zum Brennen von geziegeltem Gut oder ähnlichen gestapelten Erzeugnissen**, dad. gek., daß die ebenen oder gewölbten Seitenwände des Ofen annähernd senkrecht zu der Sohlneigung an den Rändern der ausgehöhlten Ofensohle stehen, auf der das Gut hinabgleitet. — Man erhält hier eine bessere Ausnutzung der Wärme und eine gleichmäßigere Erhitzung der Masse der Ziegel. Diese Masse befindet sich in dauernder Führung durch die Seitenwände, mit denen sie ständig in Berührung bleibt. Zeichn. (D. R. P. 442 705, Kl. 80 c, Gr. 13, vom 6. 12. 1924, ausg. 7. 4. 1927.) on.

**Nicola Lengersdorff**, Dresden. **Verfahren und Vorrichtung zum Betriebe von Schachtöfen mit Mischfeuer oder Gasbeheizung**, gek. durch die Vereinigung folgender Merkmale: a) die Verbrennungsluft wird an der Grenze zwischen Kühl- und Brennzonen aus dem Kühlturm abgesaugt und durch seitliche Kanäle der Brennzonen zugeführt; b) die Verbrennungsluft wird durch in mehreren Reihen übereinanderliegende, einzeln regelbare Düsen in die Brennzonen eingeblasen. — Die Erfindung verfolgt den Zweck, mittels einer regelbaren Zonenbeheizung auf das Brenngut in verschiedener Höhe des Schachtes sowohl hinsichtlich der Temperatur als auch hinsichtlich der Ofenatmosphäre einwirken zu können. Diese Einwirkungsmöglichkeit bietet für den Schachtofenbetrieb wesentliche Vorteile, namentlich hinsichtlich der Ausdehnung der Hochfeuerzone, der Ausdehnung der Anwärmezone und der Ausdehnung der Kühlzone, die nunmehr dem Brenngut angepaßt werden können. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 442 760, Kl. 80 c, Gr. 13, vom 28. 10. 1924, ausg. 7. 4. 1927.) on.

## Versamlungsberichte.

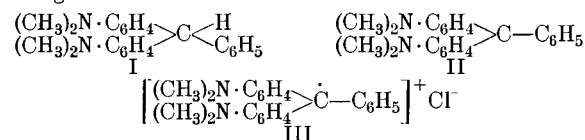
### Bonner Chemische Gesellschaft.

Im Wintersemester 1926/27 fanden 7 Sitzungen statt, auf denen 12 Vorträge gehalten wurden. An den Sitzungen nahmen teil die Mitglieder der Ortsgruppe Bonn des Vereins Deutscher Chemiker.

#### Sitzung vom 15. November 1926.

R. Wizinger: „*Neue Ergebnisse der Theorie der Auxochrome und Antiauxochrome*; 1. *Tetraphenyläthan-Farbstoffe und verwandte Verbindungen*; 2. *Halochromie und tieffarbige Ketone*.“

1. Auf Grund seiner Untersuchungen auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe und Pyryliumsalze hat W. Diltthey<sup>1)</sup> eine neue Chromophortheorie entwickelt, welche sich als außerordentlich leistungsfähig erwiesen hat. Die Chromophore in farbigen organischen Verbindungen sind koordinativ ungesättigte Atome. Eine organische Verbindung mit einem oder mehreren koordinativ ungesättigten Atomen absorbiert stets bei größeren Wellenlängen als die analoge Verbindung mit koordinativ gesättigten Atomen. Geht ein koordinativ ungesättigtes Zentralatom in den ionoiden Zustand über, so tritt erhebliche Farbvertiefung ein.



Die Leukobase des Malachitgrüns (I) ist für das Auge farblos. Das zentrale C-Atom ist koordinativ gesättigt. Im Gegensatz dazu ist das freie Radikal (II) mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom ziemlich tief orange-gelb. Beim Übergang in den ionoiden Zustand wird aus dem orange-gelben Radikal das unvergleichlich intensivere tiefgrüne Farbion des Malachitgrüns (III). In diesem ist genau wie im Radikal das Zentralatom koordinativ einfach ungesättigt, darüber hinaus aber ist der ionoide Zustand hinzutreten und dieser bedingt erhöhte Wirksamkeit des Chromophors. Ganz allgemein ist in einem Farbsalz Hauptchromophor das koordinativ ungesättigte ionoide Zentralatom. Aufbauend auf der Diltthey'schen Chromophortheorie hat Votr. im Jahre 1925 eine neue Form der Auxochromtheorie geschaffen<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> W. Diltthey, Journ. prakt. Chem. [2], 109, 273 (1925); Chem. Ztrbl. 1925, I, 2687.

<sup>2)</sup> R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 1926, 564.

Es gibt drei Arten von Auxochromen:

1. Positivierende Auxochrome ( $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{ONa}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ , Alkyle). Sie begünstigen den elektropositiven Zustand. Sie wirken farbvertiefend in positiven Ionen. Sie erleichtern die Oxydation und analoge Reaktionen.

2. Negativierende Auxochrome oder Antiauxochrome ( $=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ , chinoide Systeme,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ , u. a.). Sie begünstigen den elektronegativen Zustand. Sie wirken farbvertiefend in negativen Ionen. Sie erleichtern die Hydrierung und analoge Reaktionen.

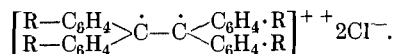
3. Amphotere Auxochrome ( $>\text{C}=\text{C}<$ , Aryle). Sie begünstigen das Ionoidwerden sowohl im elektropositiven, wie im elektronegativen Sinne.

Durch Vereinigung der neuen Form der Auxochromtheorie mit der Diltheyschen Chromophortheorie ergibt sich eine neue Farbtheorie. Diese gestattet einerseits eine klare, umfassende Systematik der farbigen organischen Verbindungen, andererseits führt sie zu zahlreichen Schlußfolgerungen, die zu neuen experimentellen Untersuchungen Anlaß geben.

So stellt z. B. die Theorie bestimmte Forderungen auf für die Eigenschaften derjenigen Derivate des Tetraphenyläthylens, welche die verschiedenen Arten von Auxochromen enthalten. Votr. hat gemeinsam mit J. Fontaine diese Stoffe bearbeitet und berichtet über die bisherigen Ergebnisse.

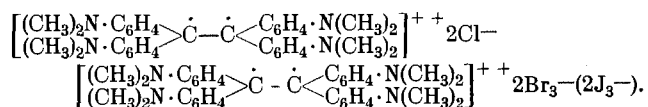
Bekanntlich hat das Tetraphenyläthyl nur noch ein sehr geringes Additionsvermögen. Nur schwierig läßt es sich in Äthanderivate überführen. Brom und Jod werden überhaupt nicht mehr addiert, auch nicht unter den energischsten Bedingungen. Bei genauer Einhaltung bestimmter Bedingungen gelingt es, Chlor zu addieren. Allein es ist locker gebunden, und schon beim Erwärmen wird es wieder abgegeben. Das Tetraphenyldichloräthan besitzt die Eigenschaften eines normalen homöopolaren Äthanderivates. Es ist farblos, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich dagegen in Wasser.

Durch Einführung positivierender Auxochrome müßte sich nach der neuen Theorie das Verhalten des Tetraphenyläthylens folgendermaßen ändern: Die beiden Äthylen-C-Atome müßten befähigt werden, negative Reste zu addieren, und zwar um so leichter, je mehr und je stärkere Auxochrome angewandt werden. Die negativen Reste dürften aber nicht homöopolar addiert werden, sondern heteropolar. Addition von Chlor z. B. dürfte nicht zu einem homöopolaren Dichloräthan führen, das farblos, in Wasser unlöslich, in Benzol, Äther u. a. dagegen löslich wäre. Es müßte vielmehr ein heteropolares Dichloräthan entstehen, d. h. eine Verbindung mit Salzcharakter (löslich in Wasser, unlöslich in Lösungsmitteln wie Benzol, Äther u. ä.), und diese Verbindung müßte farbig sein.

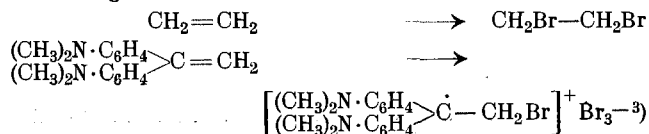


Sie enthält ja zwei Kohlenstoffatome, die koordinativ ungesättigt und ionoid sind; sie enthält ein doppelt positiv geladenes Dikarboniumion.

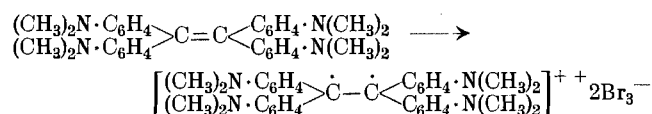
Der Versuch bringt eine restlose Bestätigung dieser theoretischen Ableitung. Das Tetra-[dimethylamino]-tetraphenyläthyl zeigt ein völlig anderes Verhalten als das Tetraphenyläthyl. Im Gegensatz zu diesem addiert es so leicht negative Reste, daß es bereits an der Luft allmählich violett wird. Nicht nur Chlor, sondern auch Brom und Jod werden augenblicklich aufgenommen, und man erhält leicht und mit quantitativer Ausbeute die tiefvioletten Farbsalze:



Infolge des großen Volumens des Kations ist die Bildung von Perhalogeniden begünstigt. Recht deutlich zeigt dies folgender Vergleich:



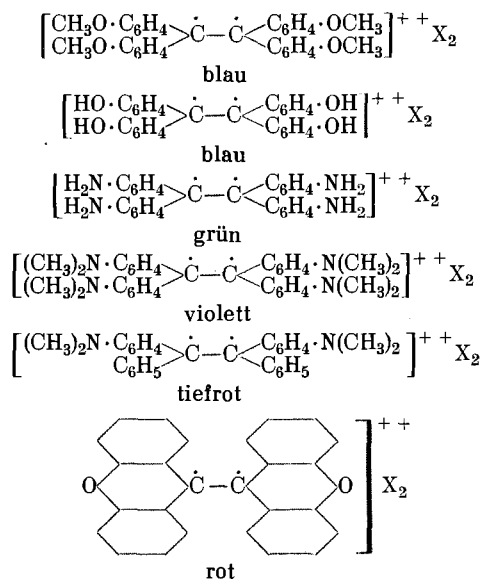
3) P. Pfeiffer und R. Wizinger, unveröffentlicht.



$=\text{CH}_2$  addiert homöopolar ein Bromatom,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}=\text{CH}_2$  addiert heteropolar den Komplex  $\text{Br}_3$ . Einfaches Äthylens addiert dementsprechend zwei einzelne Bromatome homöopolar, das Derivat des Diphenyläthylens addiert ein Brom homöopolar und  $\text{Br}_3$  heteropolar, das Derivat des Tetraphenyläthylens addiert zwei  $\text{Br}_3$  heteropolar. Das gleiche gilt für die Addition von Jod.

Außer durch Addition von Halogen lassen sich beliebige Farbsalze darstellen durch Behandeln des Äthylens mit beliebigen Säuren und den verschiedensten Oxydationsmitteln. In Eisessiglösung geht das Äthylens bereits durch den Luftsauerstoff in das violette Diacetat über. Auch durch doppelten Umsatz mit geeigneten Salzen oder auch mit Überchlorsäure, verschiedenen komplexen Säuren usw. lassen sich aus den Halogeniden die verschiedenartigsten Salze gewinnen. Es wurden nach diesen Verfahren eine ganze Reihe Salze isoliert. Die Salze sind zum Teil leicht wasserlöslich, löslich in organischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. Nitromethan), unlöslich aber in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Die Versuche wurden ausgedehnt auf Tetraphenyläthylene mit anderen Auxochromen. So wurden folgende Reihen von Farbsalzen isoliert:

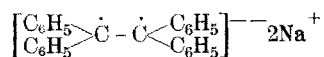


Die Farbsalze sind um so beständiger, je mehr und je stärkere Auxochrome sie enthalten. Tetramethoxyäthylens liefert wohl ein Bromid, Perchlorat und Sulfat, die Salze sind aber noch unbeständig und werden durch Wasser schnell zersetzt; ein Jodid ist auch nicht zu erhalten. Dagegen liefert das Äthylens mit vier Dimethylamidogruppen schon mit schwach negativen Resten beständige Farbsalze. Die diesen Farbsalzen zugrunde liegenden Carbinolbasen sind die auxochromhaltigen Benzpinakone. Tatsächlich lassen sich diese auch in die Farbsalze überführen. Die Farbsalze aus den Äthylens und aus den Benzpinakonen sind völlig identisch. Mit geeigneten Metallen lassen sich die Farbsalze wieder in die Äthylene überführen.

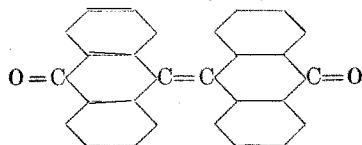
Durch Einführung von negativierenden Auxochromen (Antiauxochrome) in das Tetraphenyläthylens müßten Verbindungen entstehen, welche sich ganz entgegengesetzt verhalten wie die eben besprochenen Äthylene. Während die Äthylene mit positivierenden Auxochromen sich äußerst schwer hydrieren, dagegen leicht oxydieren lassen unter Bildung von zweiwertigen farbigen Kationen, müßten die Äthylene mit Antiauxochromen sich leicht hydrieren, dagegen sehr schwer oxydieren lassen und leicht positive Reste addieren unter Bildung von Salzen mit farbigen zweiwertigen Anionen.

Schon bei der Durchsicht der Literatur zeigte sich, daß das bereits vorhandene Tatsachenmaterial auch diese Folgerungen der Auxochromtheorie bestätigt. Wie Schlenk gezeigt hat,

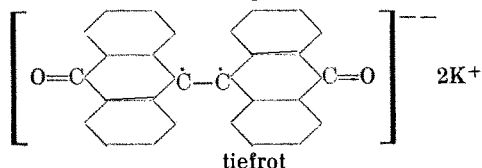
addiert bereits Tetraphenyläthylen Natriummetall zu einem gelbroten Salz:



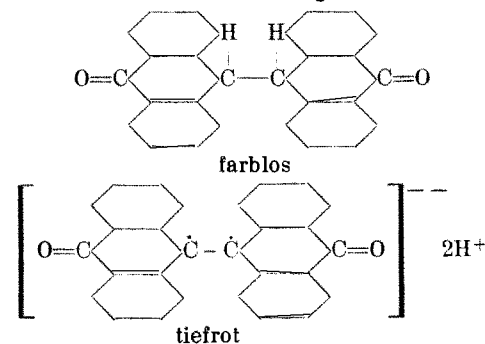
Diese Verbindung ist noch unbeständig und wird von Wasser augenblicklich zersetzt unter Bildung von NaOH und Tetraphenyläthan. Durch doppelte Einführung des Antiauxochroms  $\text{>C=O}$  wird aus dem Tetraphenyläthylen das Bianthron:



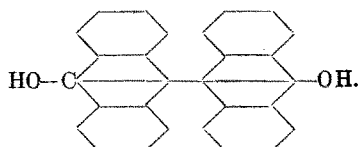
Von diesem leiten sich bereits ganz beständige Salze ab:



Das entsprechende Äthan existiert in einer nicht ionisierten farblosen und einer ionisierten farbigen Form:



Es sind dies alles längst bekannte Stoffe. Die farbigen Verbindungen wurden jedoch bisher aufgefaßt als Derivate des Dianthranols:



Votr. ist damit beschäftigt, das Gebiet der antiauxochromhaltigen Derivate weiter auszubauen und auch das Verhalten der Tetraphenyläthylene mit amphoteren Auxochromen zu untersuchen. Wenn auch die Versuche noch keineswegs abgeschlossen sind, so kann doch jetzt schon gesagt werden, daß auch diese Gruppe sich so verhält, wie die Theorie annahm.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Das Tetraphenyläthylen ist nur in geringem Maße additionsfähig. Durch Einführung von Auxochromen kann Additionsfähigkeit entwickelt werden. Die Addition führt aber nicht zu homöopolaren, sondern zu heteropolaren Verbindungen. Positivierende Auxochrome bedingen die Bildung farbiger Dikarboniumkationen, Antiauxochrome die Bildung farbiger Dikarboniumanionen, amphotere Auxochrome je nach dem angewandten Addenden die positiver oder negativer Dikarboniumionen.

Die Anwendung der neuen Auxochromtheorie auf das Tetraphenyläthylen und seine Derivate hat die Aufklärung verschiedener längst bekannter Farbreaktionen gebracht, die bisher ganz unverständlich waren oder ganz anders gedeutet wurden. Außerdem hat sie zur Isolierung der Tetraphenyläthanfarbstoffe geführt. Die Tetraphenyläthanfarbstoffe sind bereits vor über fünfzig Jahren von A. Behr sowie in neuerer Zeit von R. Willstätter in Lösung beobachtet worden. Ihre Isolierung gelang aber nicht, vermutlich deshalb, weil die chinoide Formulierung zum Übersehen der einfachsten Darstellung führte.

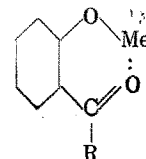
2. Votr. zeigt, daß durch Anwendung der neuen Auxochromtheorie auf das zweikernige System  $\text{>C-O-}$  bzw.  $\text{>C=O}$  die Halochromieerscheinungen, die Farbe und das chemische Verhalten auxochromhaltiger und antiauxochrom-

haltiger Ketone und Chinone sich leicht deuten lassen. Es ergibt sich, daß die halochromen Verbindungen, die Farbstoffe der Indigo- und Indanthrenreihe, viele Anthrachinonfarbstoffe u. a. mit den Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffen zu einer einzigen großen Klasse zusammengefaßt werden können. Bei allen diesen farbigen Substanzen sind gleichartige Chromophore vorhanden, nämlich koordinativ ungesättigte elektropositive C-Atome.

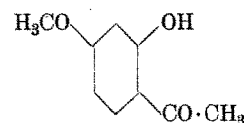
Sitzung vom 29. November 1926.

1. P. Pfeiffer: „Über optisch aktive innere Komplexsalze“.

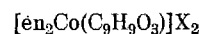
Wir fassen heute zahlreiche Schwermetallsalze der o-Oxyketone als innere Metallkomplexsalze auf, gemäß der Formel:



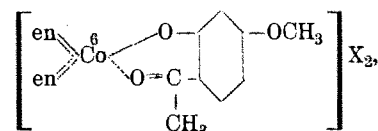
und rechnen zu ihnen auch die technisch so wichtigen Farblacke. Ein strenger Beweis für diese konstitutionelle Auffassung der Oxyketonmetallsalze lag aber bisher nicht vor. Ein solcher wäre dann erbracht, wenn der Nachweis gelänge, daß der negative Rest  $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  der o-Oxyketone zwei Koordinationsstellen am Metallatom besetzt. Die Untersuchung der Kobaltisalze des leicht zugänglichen Päonols:



führte zum Ziel (mit S. Golther und O. Angern). Das o-Oxyketon Paeonol ließ sich mit dem Diäthylendiamin-kobaltkomplex  $\text{Co en}_2$  zu den Komplexsalzen:



vereinigen. Daß in diesen Verbindungen der Paeonolrest wirklich zwei Koordinationsstellen am Metallatom einnimmt, gemäß der Komplexsalzformel:



daß wir es also mit charakteristischen inneren Komplexsalzen zu tun haben, ließ sich einwandfrei dadurch zeigen, daß unsere Verbindungen mit Hilfe von d-weinsaurem Silber aktiviert werden konnten. Das aktive Bromid der Reihe zeigt für den roten Teil des Spektrums den hohen molekularen Drehungswert 887°. (Vgl. B. 60, 305 [1927].)

2. H. Rheinboldt: „Einfache Reaktionen auf Oxime und Mercaptane“.

Votr. demonstriert als empfindliche Reaktion auf Oxime die Blaufärbung, die beim Behandeln ihrer Ätherlösungen mit Königswasser eintritt und auf der Bildung von Chlornitrosoverbindungen der Formel  $\text{R}_2\text{:CCl(NO)}$  beruht. Die Reaktion gilt für Aldoxime wie Ketoxime und versagt bei bestimmten Körperklassen, die angeführt werden. (Vgl. A. 444, 113 [1925], 451, 161, 273 [1927].)

Als empfindliche Farbreaktion auf Mercaptane, die zugleich eine Unterscheidung primärer und sekundärer von tertiären und aromatischen Mercaptanen gestattet, wird die Einwirkung von Salpetriger Säure empfohlen und vorgeführt, mit der sich erstere rein rot, letztere grün-rot färben. Die recht empfindliche Reaktion beruht auf der Bildung von Nitrosylmercaptiden oder Thionitriten der Formel  $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{N} : \text{O}$ . (Vgl. B. 59, 1311 [1926], 60, 184 [1927].)

Sitzung vom 13. Dezember 1926.

1. E. Hertel: „Über Komplexisomerie“.

Votr. teilt mit, daß er die von ihm 1924 aufgefundene Erscheinung der Komplexisomerie näher untersucht hat, indem er zunächst den Einfluß der Stärke der sauren Eigenschaften der Polynitrophenole und der basischen Eigenschaften der

aromatischen Amine auf das Zustandekommen komplexisomerer Systeme studierte. Bekanntlich ist die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure um eine Zehnerpotenz höher als die des 2,6-Dinitrophenols, diese wieder um mehrere Zehnerpotenzen höher als die des 3,5-Dinitrophenols. Durch Messungen von Mischnat, der nach einer Methode von Bredig arbeitete, wurde ermittelt, daß die basischen Eigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin (im folgenden unter dem Zeichen *A* zusammengefaßt) nur wenig verschieden sind. Nur wenig verschieden voneinander sind auch die basischen Eigenschaften von 1-Chlor-4-naphthylamin und 1-Brom-4-naphthylamin (unter *B* zusammengefaßt) sowie die von 1-Chlor-2-naphthylamin und 1-Brom-2-naphthylamin (unter *C* zusammengefaßt). Während aber die *A*-Basen relativ stark sind (von der Größenordnung des Anilins), können die *B*-Basen nur als mittelstark angesprochen werden; die *C*-Basen sind sehr schwach. Die Stärke des basischen Charakters prägt sich deutlich aus in dem Verhalten dieser Körper gegenüber Pikrinsäure, 2,6-Dinitrophenol und 3,5-Dinitrophenol, wie aus nachstehender Übersicht hervorgeht:

	<i>A</i> -Basen	<i>B</i> -Basen	<i>C</i> -Basen
Pikrinsäure	I.	I.	I. u. II.
2,6-Dinitrophenol	I.	I. u. II.	II.
3,5-Dinitrophenol	II.	II.	II.

Die starken *A*-Basen bilden mit Pikrinsäure und 2,6-Dinitrophenol Molekülverbindungen erster Art (I.), die zustande kommen durch Eintritt des Hydroxylwasserstoffatoms der nitriden Komponente in die vierte Koordinationsstelle des Amido-Stickstoffatoms der basischen Komponente. Nur mit dem sehr schwach sauren 3,5-Dinitrophenol bilden sie Molekülverbindungen zweiter Art (II.), deren Entstehung auf Absättigung der Restvalenzen der Nitrogruppen durch Restvalenzen der Kerne der Basen zurückzuführen ist. Die mittelstarken *B*-Basen bilden mit Pikrinsäure nur Verbindungen nach I., mit 3,5-Dinitrophenol nur solche nach II., mit 2,6-Dinitrophenol aber sowohl Verbindungen nach I. wie nach II. Diese Systeme liefern komplexisomere Molekülverbindungen. Die schwachen *C*-Basen vereinigen sich mit 3,5-Dinitrophenol und 2,6-Dinitrophenol zu Molekülverbindungen nach II., mit Pikrinsäure liefern sie komplexisomere.

Während eine Reihe von Systemen (Pikrinsäure mit *o*-Bromanilin, *o*-Jodanilin, 1-Chlor-2-naphthylamin, 1-Brom-2-naphthylamin, u. a. m.) komplexisomere liefern, die im Verhältnis der Enantiotropie zueinander stehen, indem der Existenzbereich der beiden Formen durch einen scharfen Temperaturpunkt (Umwandlungspunkt) getrennt wird, ist das System 2,6-Dinitrophenol: 1-Brom-4-Naphthylamin monotrop. Nur die gelbe Form erster Art ist stabil (F. P. 91,5°), während die rote Form zweiter Art (F. P. 85°) bei allen Temperaturen metastabil ist. Der Gegensatz zwischen enantiotropen und monotropen Systemen kommt sehr charakteristisch in den „Auf-tau-Schmelzdiagrammen“ nach Rheinboldt zum Ausdruck.

2. H. Rheinboldt: „Über ein kristallisiertes blaues Pseudonitrol“.

Vortr. teilt mit, daß er in dem 1,3-Diphenylpropylpseudonitrol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  ein Pseudonitrol kennen lernte, das entgegen der bisherigen Erfahrung im kristallisierten Zustand blau gefärbt, also monomolekular ist. — Vgl. B. 60, 249 [1927].

#### Sitzung vom 17. Januar 1927.

1. H. Rheinboldt: „Über Additionsverbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Halogeniden“. — Vgl. B. 60, 732 [1927].

Vortr. berichtet über die Verbindungen:  $SbCl_5 \cdot NOCl$  —  $SnCl_4 \cdot 2NOCl$  —  $TiCl_4 \cdot 2NOCl$  —  $PbCl_4 \cdot 2NOCl$  —  $AlCl_3 \cdot NOCl$  —  $BiCl_3 \cdot NOCl$  —  $FeCl_3 \cdot NOCl$  —, die er mit R. Wasserfuhr zum Studium ihrer Eigenschaften aus den Halogeniden und Nitrosylchlorid darstellte.

2. P. Pfeiffer: „Über die Anfärbung von Wolle und Seide“.

Sarkosinanhydrid gibt, wie der Vortr. mit O. Angern gezeigt hat, wohl definierte Molekülverbindungen mit Oxyazokörpern und Aminoazokörpern, deren Existenz zeigt, daß beim Anfärben von Wolle und Seide, die ja säureamidartige Gruppen

von der Art des Sarkosinanhydrids enthalten, entsprechende Restaffinitätsabsättigungen, also rein chemische Bindungen eine wesentliche Rolle spielen. Vortr. hat in Gemeinschaft mit Liu Wang diese Versuche auf Oxyketone und Oxychinone ausgedehnt und gefunden, daß sich auch diese Farbstoffe leicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen. Die Additionsprodukte wurden durch Aufnahme der „Auf-tau-Schmelzkurven“ (Verfahren von Rheinboldt) nachgewiesen und dann in kristallisierter Form rein isoliert.

Die Grundkörper der Azo-, Keton- und Chinonfarbstoffe, die sog. Chromogene, verhalten sich im Gegensatz dazu ganz indifferent gegen Sarkosinanhydrid. Das gleiche gilt von denjenigen Oxyderivaten dieser Chromogene, welche die Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Chromophor enthalten; diese Verbindungen geben keine Additionsprodukte mit Sarkosinanhydrid, während doch gerade die *o*-Oxyketone und *o*-Oxychinone durch die Bildung innerer Komplexsalze (Farblacke) ausgezeichnet sind.

#### Sitzung vom 3. Februar 1927.

V. Kohlschütter, Bern (a. Gast): „Über topographische chemische Reaktionen“.

#### Sitzung vom 9. Februar 1927.

(Gemeinsam mit der Naturw. Abt. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde sowie der Ges. f. Geschichte d. Naturwissenschaften, d. Medizin u. d. Technik am Niederrhein.)

H. Rheinboldt: „Hundert Jahre Aluminium“.

Vortr. behandelt die Entdeckungsgeschichte des Aluminiums, die historische Entwicklung seiner technischen Gewinnung und im Anschluß an einen Überblick über die moderne Aluminiumindustrie, namentlich in Deutschland, die Anwendungsgebiete des Metalles und seiner Legierungen. Der Vortrag wurde durch Versuche und ein reichhaltiges Demonstrationsmaterial erläutert, das von nachgenannten Firmen zur Verfügung gestellt worden war: Dürener Metallwerke A.-G., Düren i. Rh. (Duralumin) — APAG, Aluminium-Präzisionsguß-Aktiengesellschaft, Nowawes bei Potsdam (maschinelles Al-Guß) — Kupfer- und Aluminium-Walz- und Hammerwerke C. G. Tietzens Eidam, Bautzen — Metallwalzwerke Erbslöh A.-G., Barmen-Wupperfeld — Carl Berg A.-G., Eveking i. W. — Metallbank- und Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt (Main) (Silumin, Aeron, Skleron) — Lautalwalzwerk G. m. b. H., Bonn (Lautal) — I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Bitterfeld (Elektron und Magnesium) — Bismarck-Fahrradwerke, Radevormwald (Constructal der Carl Berg A. G.) — W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau — F. Widmann & Sohn, G. m. b. H., Mannheim.

#### Sitzung vom 21. Februar 1927.

1. W. Dilthey: „Würdigung des Chemikers Carl Graebe“.

2. O. Schmitz-Dumont: „Über Pyrrol- und Indolsalze“.

Vortr. berichtet über eine in Angriff genommene Untersuchung über Pyrrol- und Indolsalze, welche durch doppelten Umsatz von Pyrrol- bzw. Indolkalium mit einem Metallsalz erhalten wurden. Die Umsetzungen wurden entweder in Pyridin oder in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel vollzogen. Über die Darstellung von Triamin-chrom-tripyrrolat und von Triamin-chrom-triindolat wurde bereits berichtet<sup>1)</sup>. Durch Umsatz von Pyrrolkalium mit Hexamin-cobalti-chlorid in fl. Ammoniak wurde das der Chromverbindung analoge Triamin-cobalti-tripyrrolat erhalten, dessen Eigenschaften sich eng an die der Chromverbindung anschließen. Ein Ferrosalz des Pyrrols konnte durch Einwirkung von Pyrrolkalium auf Ferrojodid in fl. Ammoniak erhalten werden. Die Verbindung enthält vier Moleküle Ammoniak, es handelt sich also um ein Tetrammin-ferro-dipyrrolat; weißes, kryst. Pulver, gegen Luft-sauerstoff äußerst empfindlich.

Bei Reaktion von Pyrrolkalium mit Zinntetrajodid in fl. Ammoniak sollte Tetrapyrrolzinn entstehen. Als wohl-definiertes Reaktionsprodukt wurde jedoch nur Monojodzinn-

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1079 [1926].

triamid erhalten, das durch Ammonolyse entweder direkt aus Zinntetrajodid oder aus einem bereits gebildeten Zinnpyrrolat entstanden sein mußte. Die Einwirkung von 4 Mol. Pyrrolkalium auf 1 Mol. Zinntetrachlorid (in Form seines Ammoniakates) führte ebenfalls nicht zu Zinn-tetrapyrrolat, sondern zu dessen Pyrrolkalium-Additionsverbindung, dem Hexapyrrylzinnkalium, das als Kaliumsalz einer Hexapyrrylzinn-säure aufzufassen ist. Das Hexapyrrylzinnkalium ist dem von Franklin und Fitzgerald dargestellten Hexamidzinnkalium an die Seite zu stellen. Tetrapyrrolzinn kann im Sinne Meerweins als Ansolvosäure betrachtet werden. — Aus den bisher vom Vortr. hergestellten Pyrrolsalzen kann man ersehen, daß die maximale Koordinationszahl des Metalls durch seine Bindung an Pyrrolstickstoff nicht beeinflusst wird.

Eine Zinnverbindung des  $\alpha$ -Methylindols konnte durch Einwirkung desselben auf Zinntetrachlorid in Chloroformlösung dargestellt werden. Jedoch wird bei dieser Reaktion nur ein Chloratom substituiert, indem  $\alpha$ -Methylindolylzinntrichlorid entsteht. Als weiteres Reaktionsprodukt konnte ein Körper isoliert werden, der auf 1 Zinnatom 5 Chloratome und 2  $\alpha$ -Methylindol-Moleküle enthält. Dieser Verbindung wird folgende Formel zuerteilt:  $[\text{Cl}_5\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NH})] \cdot \text{H} \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{NH})$ . Der Körper enthält das bei der Substitutionsreaktion gebildete Chlorwasserstoff-Molekül. Die beiden  $\alpha$ -Methylindole können nur rein additiv gebunden sein, da der Umsatz mit Pyridin glatt zu Dipyridinzinntetrachlorid führt. — Im weiteren Verlauf der Untersuchung sollen hauptsächlich solche Pyrrol- und Indolsalze untersucht werden, in denen das Metall in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommt.

3. E. Hertel: „Molekülverbindungen des Nickelcyanids“.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

**Einladung zur Sommersammlung 1927.** Die Sommerversammlung findet im Rahmen der Hauptversammlung des Vereins deutscher Papierfabrikanten vom 22.—24. Juni in Breslau statt.

**Mittwoch, den 22. Juni:**

Vormittags 9 Uhr: I. Interne Sitzung des Fachausschusses und der Faserstoff-Analysen-Kommission im Hotel Monopol. Tagesordnung: 1. Organisationsfragen; 2. Fachausschuß für Papierfabrikation: Referent Prof. Possanner von Ehrenthal: a) *Festigkeitsprüfung*, b) *Farbnormung*, c) *Leistungsnormen*, d) *Fortschrittsberichte*; 3. Faserstoff-Analysen-Kommission: Referent Prof. Dr. C. G. Schwalbe: a)  *$\alpha$ -Cellulose*, b) *Kupferzahl*, c) *Verschiedene Fragen*; 4. Verschiedenes. (Mitglieder, die an dieser Sitzung teilzunehmen wünschen, werden ersucht, sich beim Geschäftsführer vorher schriftlich anzumelden.)

Vormittags 10,30 Uhr: II. Gemeinsame Sitzung des Vorstandes mit dem Fachausschuß und der Analysen-Kommission. Im Anschluß hieran III. Vorstandssitzung.

Nachmittags 3 Uhr: IV. Sommersammlung mit Vorträgen in der Hermann-Loge: 1. Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde: „*Holz- und Zellstoffschleim*“; 2. Oberingenieur Uihlein, Mannheim: „*Selbstkostenerfassung im Kraft- und Wärmebetrieb und ihre grundsätzliche Anwendung in der Cellulosefabrikation*“; 3. Privatdozent Dr. R. Lorenz, Tharandt: „*Ein neuer Apparat zur Messung der Korngrößen von Papierfüllstoffen*“; 4. Dr. Eckelmann, Frankenthal: „*Speisevorrichtung von Hochdruckkesseln*“.

Abends ist der Verein zu dem von der schlesischen Papierindustrie dem Verein deutscher Papierfabrikanten gegebenen Begrüßungsabend im Restaurant der Jahrhunderthalle eingeladen.

**Donnerstag, den 23. Juni:**

Vormittags 9,30 Uhr im Hotel Monopol: Gemeinsame Sitzung des Fachausschusses, der Faserstoff-Analysen-Kommission und der Mitglieder unseres Vereins. Gäste willkommen. Aussprache über 1. *die Fragen der Festigkeitsprüfung und der Ausarbeitung dieser Standardmethoden*; 2. *Faserstoffbestimmungsmetho-*

*den* (zu beiden Punkten haben verschiedene Herren Referate angemeldet); 3. Verschiedenes.

Am gleichen Vormittag ist für die Damen und die Herren Mitglieder des Vereins auch Gelegenheit geboten, sich an einer ebenfalls von der schlesischen Papier-, Pappen-, Zellstoff- und Holzstoff-Industriellen veranstalteten Rundfahrt durch Breslau mit anschließendem Frühstück zu beteiligen. (Anmeldungen rechtzeitig an den Vorbereitenden Ausschuß, Breslau 13, Neudorfstraße 58, erbeten.)

Abends findet für die Mitglieder des V.d.P. ein Essen mit Damen im Hotel „Vier Jahreszeiten“ statt.

**Freitag, den 24. Juni:**

Fahrt mit Sonderzug nach Warmbrunn zur Besichtigung der Füllnerwerke mit anschließendem Frühstück (Fahrpreis ca. 8,— RM.) Fahrt mit Kraftwagen zur Teichmann-Baude bei Krummhübel (Riesengebirge) mit Kaffee- und Abendessen. (Diese Fahrt ist vom Füllnerwerk arrangiert.) Anmeldung zur Fahrt von Breslau nach Warmbrunn und von Warmbrunn zur Teichmann-Baude rechtzeitig an den Geschäftsführer erbeten. Alle Mitglieder, die beabsichtigen, auf der Teichmann-Baude zu übernachten, werden ersucht, sich beizeiten wegen Quartier direkt mit der Leitung der Teichmann-Baude in Verbindung zu setzen.

Wegen Unterkunft in Breslau sei nochmals auf die im Papier-Fabrikant Heft 12, S. 186, veröffentlichte Notiz verwiesen. Der Geschäftsführer: Dr. Oppermann.

## Neue Bücher.

**Abderhalden**, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 10, Heft 6 (Schluß), Quantitative Bestimmung des Gasstoffwechsels. Lfg. 227. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1927. M. 7,80

**Berdrow**, W., Alfred Krupp. Mit 48 Bildtafeln in Kupfertiefdruck und 11 Faksimile-Wiedergaben. Verlag Reimar Hobbing, Berlin. 2 Ganzleinenbände M. 30,—, 2 Halblederbände M. 36,—, numerierte Vorzugsausgabe auf Büttenpapier in 2 Ganzpergamentbänden M. 150,—

**Dammer**, Dr. O., Chemische Technologie der Neuzeit. 2. erweiterte Auflage, bearbeitet und herausgegeben von Prof. Dr. F. Peters. 5 Bände, III. Band mit zahlreichen Abbildungen. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1927. Lfg. 8 Bogen 37—48 M. 9,—, Lfg. 9 Bogen 49—59 M. 12,—

**Driesch**, H., Metaphysik der Natur. Handbuch der Philosophie. Verlag R. Oldenbourg, München-Berlin 1927. M. 4,50

**Edlbacher**, Dr. S., Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweißkörper. Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Biochemie. Band I. Verlag F. Deuticke, Leipzig-Wien 1927. Geh. M. 12,—

**Falck**, Prof. Dr. R., Hausschwammforschungen, begründet von Möller in amtlichem Auftrage. Verlag G. Fischer, Jena 1927. 8. Heft, Merkblätter zur Holzschutzfrage, 10 Abbildungen, geh. M. 5,—. 9. Heft (Nachruf auf A. Möller) Gutachten über Schwammfragen, geh. M. 4,50.

**Haber**, F., Aus Leben und Beruf. Aufsätze, Reden, Vorträge. Mit einem Bildnis. Verlag J. Springer, Berlin 1927. Geh. M. 4,80, geb. M. 5,70

**Handovsky**, Dr. H., Grundbegriffe der Kolloidchemie und ihrer Anwendung in Biologie und Medizin. Einführende Vorlesungen. Zweite durchgesehene Auflage. Mit 6 Abbildungen. Verlag J. Springer, Berlin 1927. Geh. M. 2,70

**Jahrbuch** der Brennkrafttechnischen Gesellschaft E.V. 7. Band. 1926. Verlag W. Knapp, Halle (Saale) 1927. M. 4,80

**Kampmann**, C., Die graphischen Künste. Sammlung Götschen. Neubearbeitet von Prof. Dr. E. Goldberg. Mit zahlreichen Abbildungen und Beilagen. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1927. Geb. M. 1,50

**Kothny**, E., Die Brennstoffe. Werkstattbücher. Herausgeber Eugen Simon. Verlag J. Springer, Berlin 1927, Heft 32. M. 1,80