

## 8. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht über die chemische Untersuchungsmethodik von Mooren gegeben unter besonderer Berücksichtigung der Fragen, die für den Balneologen von Interesse sind.

2. Von physikalischen Eigenschaften wird das spezifische Gewicht ermittelt, ferner die Wasserkapazität. Aus dieser ergibt sich eine einheitliche Grundlage für die Prüfung des thermischen Verhaltens.

- Bei voller Wasserkapazität erweist sich die Konsistenz als geeignet für Packungen.
- Bei Wasserkapazität + 25% H<sub>2</sub>O wird Badkonsistenz erreicht.

3. Von thermischen Konstanten wird die spezifische Wärme (Wärmekapazität) calorimetrisch er-

mittelt. Die Untersuchungen sind mit Moorbrei von geeigneter Konsistenz vorzunehmen (2a und 2b), da Umrechnungen nicht möglich sind.

4. Zur Bestimmung der Wärmeleitung + Wärmekonvektion ist die Methode von Kionka nur als Orientierungsmittel geeignet.

5. Durch die von den Verfassern angegebene Kugelmethode besteht die Möglichkeit, vergleichbare Werte für Wärmeleitung + Wärmekonvektion zu erhalten.

6. Weiterhin dürfte es von Interesse sein, eine für balneologische Zwecke geeignete, konventionelle Methode zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens zu schaffen. Von uns werden Untersuchungen über Quellungswärme fortgesetzt. [A. 62.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Bonner Chemische Gesellschaft.

Im Wintersemester 1928/29 fanden sieben Sitzungen statt, auf denen acht Vorträge gehalten wurden. Zu den Sitzungen wurden die Mitglieder der Ortsgruppe Bonn des Vereins deutscher Chemiker eingeladen.

19. November 1928.

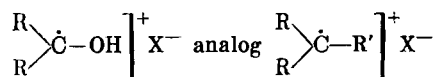
W. Diltthey: „Über Kieselsäuren.“ (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 24 [1929].)

10. Dezember 1928.

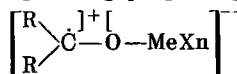
R. Wizinger: „Neue Ergebnisse der Auxochromtheorie: I. Über Nebenvalenzbindung und Farbe.“

Zahlreiche organische Molekülverbindungen sind durch tiefe Farbe ausgezeichnet. Da in den Molekülverbindungen die Komponenten durch sog. Nebenvalenzbindungen verknüpft sind, machen manche Autoren die Nebenvalenzbindung für das Auftreten von Farbe verantwortlich. Im Gegensatz zu diesen Ansichten sind nach neueren Anschauungen über Konstitution und Farbe<sup>1)</sup> Chromophore koordinativ ungesättigte Atome, deren Wirksamkeit durch Übergang in den ionoiden Zustand erheblich gesteigert wird. Mehr oder weniger tiefe Farbe kann auch auftreten durch Entwicklung des intramolekular ionoiden Zustandes. Dies ist der Fall bei Verbindungen mit mindestens zwei koordinativ ungesättigten Atomen, von denen ein Teil durch die Wirkung von Auxochromen positiviert, der andere Teil durch die Wirkung von Antiauxochromen negativiert wird. In extremen Fällen kann der elektrische Gegensatz bis zum ausgesprochenen Dipolzustand gesteigert werden.

Wie bereits früher<sup>2)</sup> gezeigt wurde, sind die Halochromieerscheinungen der Ketone, Azokörper, Kohlenwasserstoffe usw. so zu deuten, daß entweder ausgesprochene Farbsalze:

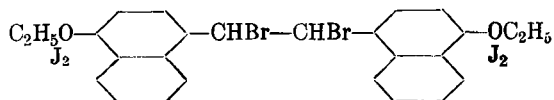


oder mehr oder weniger ausgeprägte Dipole



vorliegen. Die Nebenvalenzbindung hat mit dem Auftreten von Farbe direkt nichts zu tun, sondern nur indirekt, indem durch die Komplexbildung der elektrische Gegensatz entwickelt wird.

Hantzsch und Dennstorf<sup>3)</sup> haben tiefgefärbte Brom- und Jodadditionsverbindungen des Diäthoxy-dinaphtho-stilbens und des Dixanthylens beschrieben. Da auch das farblose Dibromid des Diäthoxy-dinaphtho-stilbens tiefgefärbte Perhaloide liefert, lag es außerordentlich nahe, diese Stoffe als Molekülverbindungen aufzufassen im Sinne der Formeln:

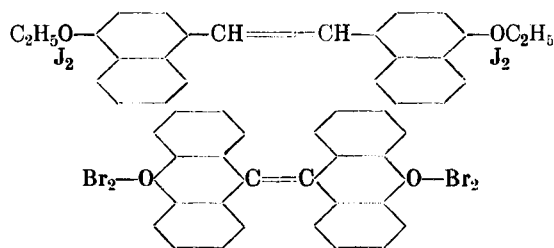


<sup>1)</sup> W. Diltthey, Journ. prakt. Chem. (2) 109, 273 [1925].

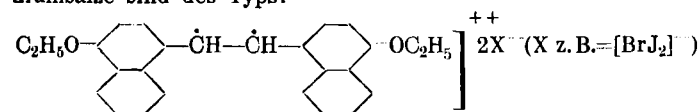
— R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 39, 564 [1926].

<sup>2)</sup> R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 40, 939 [1927].

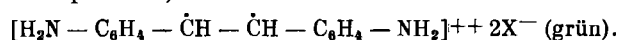
<sup>3)</sup> LIEBIGS Ann. 349, 1 ff. [1906].



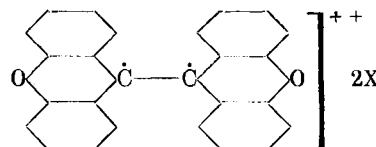
Die nähere Untersuchung — gemeinsam mit O. Lückert und W. Brunner — zeigte, daß diese Verbindungen Carboanionumsalze sind des Typs:



Die tiefe Farbe ist nicht auf das Vorhandensein von Nebenvalenzen, sondern auf das Vorhandensein koordinativ ungesättigter ionoider C-Atome zurückzuführen. Das Diäthoxy-dinaphtho-stilbendibromid zeigt völlige Analogie mit dem Triphenylchlormethan (in fl. SO<sub>2</sub> Farbe und Ionisation, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Entwicklung von HBr, Bildung farbiger Komplexsalze, doppelte Umsetzungen). Es wurden eine ganze Reihe Stilbene auf ihre Fähigkeit zur Farbsalzbildung untersucht. Schwach positivierte Stilbene geben farblose, nicht ionoide Additionsprodukte, stark positivierte Stilbene geben hauptsächlich ionoide tieffarbige Additionsprodukte, z. B.:



Mäßig stark positivierte Stilbenderivate, z. B. Diäthoxy-dinaphtho-stilben geben sowohl farblose nicht ionoide wie farbige ionoide Additionsverbindungen. Stark positivierte Stilbene — auch Derivate des Tetraphenyläthylens, des asymmetrischen Diphenyläthylens u. a. — besitzen die Fähigkeit, unter Farbsalzbildung wie ein unedles Metall aus Silbersalzen das Silber metallisch abzuscheiden<sup>4)</sup>. Cupri- und Mercurisalze werden zu Cupro- und Mercurosalsen reduziert. Man kann direkt eine Spannungsreihe der Äthylene aufstellen. Auch die Halogenadditionsprodukte des Dixanthylens sind echte Farbsalze des Typs:

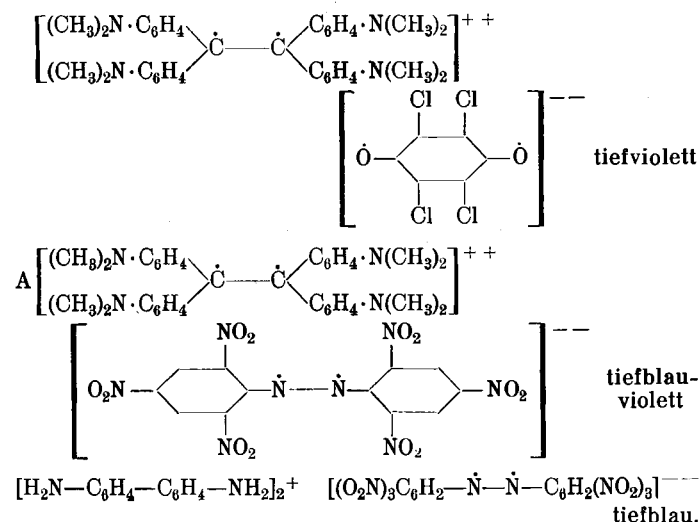


also Tetraphenyläthanfarbstoffe. Bei farblosem Anion — z. B. ClO<sub>4</sub> — sind sie schön ziegelrot. Bei mäßigem Erwärmen tritt meist Zersetzung ein. Die von A. Werner als Dixanthylum-salze beschriebenen Stoffe waren meist Zersetzungsprodukte.

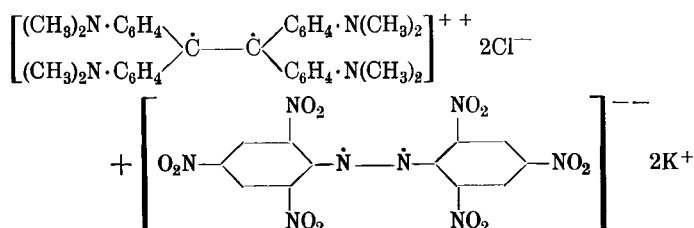
Auch bei den Chinhydronen und Molekülverbindungen der Nitrokörper sind nicht Nebenvalenzbindungen die Träger der Farbe. Beständigkeit und Farbstärke dieser Verbindungen ist um so größer, je mehr die nitroide bzw. chinoide Komponente

<sup>4)</sup> Die gleiche Beobachtung machte bereits E. Weitz an Derivaten des Triphenylamins, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 545 [1927].

durch Antiauxochrome negativiert, und die benzoide Komponente durch Auxochrome positiviert wird, d. h. je mehr der elektrische Gegensatz zwischen den Komponenten gesteigert wird. Als Chromophore sind anzusehen die koordinativ ungesättigten mehr oder weniger positivierten bzw. negativierten Atome beider Komponenten, meist wohl die C-Atome der Ringe. Die folgerichtige Weiterentwicklung dieses Gedankens führt zu der Forderung: Es muß möglich sein, den elektrischen Gegensatz zwischen den Komponenten so weit zu steigern, daß richtige Ionisierung eintritt. Es muß alle Übergänge zwischen Molekülverbindungen und Farbsalzen geben<sup>5)</sup>. Diese Voraussetzung ließ sich experimentell bestätigen. Es gelang, mehrere einwandfrei salzartige Molekülverbindungen darzustellen, z. B.



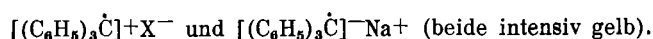
Die Salznatur ergibt sich aus folgenden Tatsachen: 1. Die Lösungen zeigen starke Leitfähigkeit; 2. Die Verbindungen entstehen nicht nur direkt aus den Komponenten, sondern auch durch doppelte Umsetzung, z. B. aus:



3. Mit Säuren tritt nicht Aufspaltung in die Komponenten, sondern z. B. bei Verbindung A in Tetraphenyläthanfarbstoff und Hexanitro-hydrazobenzol ein. 4. Die Verbindungen besitzen die Farbe der zugehörigen Ionen. — Die Versuche werden fortgesetzt.

R. Wizinger: „Neue Ergebnisse der Auxochromtheorie: II. Über amphotere Auxochrome.“

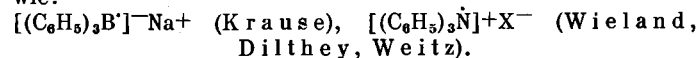
Neben positivierenden Auxochromen ( $-\text{CH}_3-\text{OH}-\text{NH}_2$  usw.) und negativierenden Auxochromen ( $-\text{NO}-\text{NO}_2-\text{N}=\text{N}->\text{C}=\text{O}$  usw.) gibt es noch amphotere Auxochrome (Aryle,  $>\text{C}=\text{C}<$ )<sup>6)</sup>. Sie wirken farbvertiefend sowohl in positiven wie in negativen Ionen mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom; sie setzen die Fähigkeit, unpolar zu addieren, herab, begünstigen aber die ionierte Anlagerung sowohl positiver wie negativer Reste. Die Phenylgruppe wirkt also nicht nur negativierend, sondern ebenso gut positivierend. Die Herabsetzung der Fähigkeit, unpolar zu addieren, zeigt sich z. B. in der Existenz des Triphenylmethyls und anderer Radikale, ferner in der Tatsache, daß Tetraphenyläthyl Brom oder Jod nicht mehr addieren kann usw. Die Begünstigung des ionoiden Zustandes äußert sich z. B. darin, daß im Gegensatz zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SO}_4$  und  $\text{CH}_3\text{ONa}$  Triphenyl-methylnatrium und Triphenyl-methylsulfat ausgesprochenen Salzcharakter haben:



<sup>5)</sup> Vgl. R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 1926, 564. — R. Hansen, Diss. Bonn 1928.

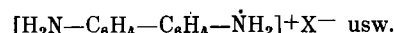
<sup>6)</sup> R. Wizinger, Habilitationsschrift Bonn 1927. — Auguste Grüne, Diss. Bonn 1928.

In diesen Verbindungen betätigt der Kohlenstoff seine gewöhnliche Wertigkeitszahl 4. Amphotere Auxochrome begünstigen aber die ionierte Addition derart, daß diese auch dann noch eintritt, wenn unpolare Addition kaum mehr möglich ist. So entstehen aus Triphenylbor und Triphenylamin tieffarbige Salze, wie:

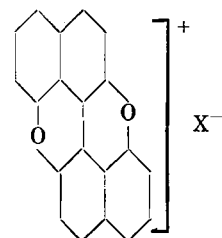


Hier hat die heteropolare Addition zu einem Überschreiten der normalen Wertigkeitszahl geführt; sie ist dieselbe wie bei den analogen Derivaten des Triphenylmethyls, also vier. Demnach erscheint es denkbar, daß schließlich jedes Element durch Belastung mit amphoteren Auxochromen befähigt werden kann, ionoid zu addieren, unter Übergang in eine anormale Wertigkeitsstufe. Durch gleichzeitige Einführung von positivierenden oder negativierenden Auxochromen müßten sich willkürlich relativ beständige Kationen oder Anionen darstellen lassen.

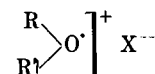
In großer Zahl sind tieffarbige Kationen des vierwertigen Stickstoffs seit langem dargestellt, nämlich fast alle bisher als merichinoide Chinoimmoniumsalze bezeichneten Farbsalze. Wie zuerst Dilthey<sup>7)</sup> ausführlich dargelegt hat, sind dies Verbindungen, aufzufassen im Sinne der Formel:



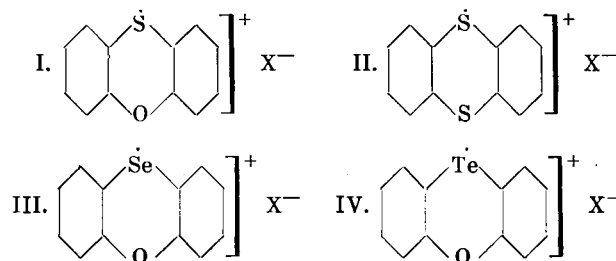
Ihnen schließen sich an die zweisäurigen Phenazinsalze, die Additionsprodukte von Halogen an Di- und Triphenylamine und viele andere mehr. Auch die Elemente der Sauerstoffgruppe können Farbsalze mit abnormer Wertigkeitsstufe des Zentralatoms bilden. So erhielt Votr. gemeinsam mit Fr. A. Grüne Sauerstoffsalze (Oxoniumsalze) der Zusammensetzung



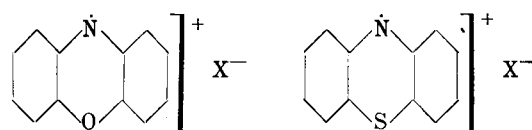
Vielleicht sind manche Farbreaktionen von Alkoholen, Phenolen und Äthern (z. B. die Farbe der Jodstärke, die Leitfähigkeit einer ätherischen Bromlösung u. a.) zurückzuführen auf die Bildung von Salzen der Konstitution



Vom Schwefel, Selen und Tellur wurden hierhergehörige Verbindungen schon von anderen Autoren beobachtet, aber anders gedeutet. Das Gebiet wurde näher untersucht und um einige neue Vertreter bereichert. Bis jetzt sind folgende Reihen festgestellt:



Sie entsprechen völlig den Oxazinen und Thiazinen:



O, S, Se, Te ist hier die gleiche Wertigkeitsstufe zuzusprechen wie dem Stickstoff in den Indaminen und Azinfarbstoffen, also

<sup>7)</sup> W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. (2) 109, 273 [1925]. — R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 39, 564 [1926].

drei. Es eröffnet sich der Ausblick auf ganz neue Farbstoffklassen. Möglicherweise liegen auch in manchen Schwefelfarbstoffen Thianthrenderivate vor. Verbindungen des Typs I, III, IV wurden neuerdings von H. D. K. Drew dargestellt, aber ganz anders aufgefaßt. Die Klasse II beschrieb vor mehreren Jahren Frieß ausführlich in einigen schönen Arbeiten. Den damaligen Anschauungen entsprechend wurden sie aber merichinoid aufgefaßt, also als Molekülverbindungen einer Komponente mit vierwertigem Schwefel mit einer Komponente mit zweiwertigem Schwefel.

Die Untersuchung soll noch auf andere Elemente ausgedehnt werden.

17. Dezember 1928.

E. Hertel: „Über die Kristallstruktur einer organischen Molekülverbindung.“

21. Januar 1929.

O. Schmitz-Dumont: „Katalytische Polymerisation.“

Die katalytische Wirkung anorganischer Verbindungen auf Polymerisationsvorgänge wurde bisher hauptsächlich an polymerisationsfähigen Äthylenlückensystemen studiert (vgl. die Arbeiten von Staudinger). Staudinger kam zu dem Ergebnis, daß für die eintretende Polymerisation eine, wenn auch nur lockere, Addition des Katalysators an die organische Verbindung Voraussetzung ist. Da die untersuchten Katalysatoren keine spezifische Affinität zu den verwendeten Äthylenkohlenwasserstoffen besitzen, ist es nicht möglich, eine primäre Additionsverbindung zu fassen. Deshalb sollte die katalytische Polymerisation an solchen polymerisationsfähigen Verbindungen studiert werden, die Atome enthalten, welche zu den Katalysatoren ausgesprochene Affinität besitzen. Die betreffenden Atome mußten natürlich unmittelbar an dem Polymerisationsvorgang beteiligt sein; andernfalls war eine Polymerisation nicht zu erwarten. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Polymerisation des Indols mittels Halogenwasserstoffsäuren und Zinnhalogeniden studiert. Indol besitzt ein Iminostickstoffatom, dessen ausgesprochene Affinität zu diesen anorganischen Verbindungen bekannt ist. Außerdem beteiligen sich bei dem Zusammenschluß dreier Indolmoleküle zu dem bereits bekannten Triindol die Stickstoffatome zweier Indolmoleküle unmittelbar an dem Polymerisationsprozeß.

Bei der Anwendung von wäßrigen Halogenwasserstoffen als Katalysatoren läßt sich eine primäre Additionsverbindung nicht fassen. Der Polymerisationsverlauf ist von der Wasserstoffionenkonzentration und von der Temperatur abhängig. Hohe Wasserstoffionenkonzentrationen und niedrige Temperaturen begünstigen die Bildung von Diindol, während bei Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration und Temperaturerhöhung in steigendem Maße Triindol entsteht. Die Polymerisationsprodukte werden stets als Hydrohalogenide erhalten. Aus dem Hydrochlorid und dem Hydrobromid des Diindols konnte das bisher noch unbekannte Dimere des Indols gewonnen werden.

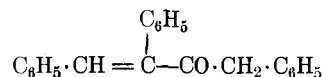
Zinn(IV)chlorid ist nach Staudinger ein äußerst intensiv wirkender Katalysator der Polymerisation. Die polymerisierende Wirkung auf Indol ist jedoch bei Anwendung der gewöhnlichen indifferenten Medien als Lösungsmittel sehr gering, denn das Zinn(IV)chlorid addiert sich an den Indolstickstoff unter Bildung einer unlöslichen Molekülverbindung. Wird diese in einem dissoziierenden Medium, wie Nitrobenzol, gelöst, so erfolgt sofort Polymerisation. Zinn(IV)bromid, das eine viel geringere Additionsfähigkeit besitzt als das Chlorid, vermag mit Indol keine stabile Molekülverbindung einzugehen und wirkt unabhängig von dem angewandten Lösungsmittel polymerisierend. Aus dem gleichen Grunde vermögen auch die Halogenwasserstoffsäuren, wie bereits erläutert, zu polymerisieren, denn sie bilden mit dem sehr schwach basischen Indol keine stabilen Salze.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß nur bei einer lockeren Addition des Katalysators an die polymerisationsfähige Verbindung eine Polymerisation erfolgt. Ist die Nebenvalenzbindung zu stark, so unterbleibt sie. Durch Anwendung eines dissoziierenden Mediums, wodurch die Nebenvalenzbindung gelockert wird, kann der Katalysator jedoch aktiviert werden.

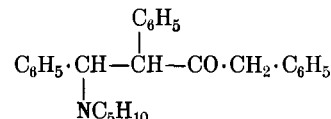
29. Januar 1929.

W. Dilthey: „Über die Einwirkung von Aldehyden auf Dibenzylketon.“ (Ein Beitrag zur Frage der Wirkung der Katalysatoren.)

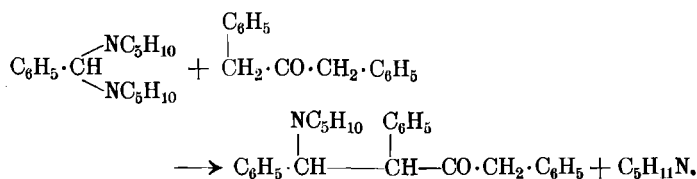
Wie schon Goldschmiedt und Knöppf<sup>1)</sup>, ferner Hertzka<sup>2)</sup> gezeigt haben, reagiert Dibenzylketon mit Benzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff so, daß nur eine Methylengruppe verändert wird und eine Monoarylidverbindung, z. B.



entsteht. Läßt man nun die Kondensation unter dem Einfluß von Piperidin vor sich gehen, so erhält man ein Piperidinadditionsprodukt, dessen Formel



dadurch bewiesen wurde, daß es gelingt, unter analogen Bedingungen aus Benzal-dipiperidid dasselbe Produkt zu erhalten, entsprechend folgendem Schema:



Das frei gewordene Piperidin wurde als Pikrat bestimmt. Das Piperidinaddukt geht beim Umlösen aus Eisessig in obiges Chalkon über unter Abspaltung von Piperidin.

Derartige Kondensationen werden meistens als „katalytische“ aufgefaßt. In vorliegendem Falle kann Piperidin jedoch nicht mehr als „Katalysator“ betrachtet werden. Da nun prinzipiell kein Unterschied besteht, wenn man die Kondensation anstatt mit Piperidin mit einem anderen Alkali oder auch mit Säuren vornimmt, so ist es sehr naheliegend, auch deren Wirkung nicht mehr als katalytisch anzusehen. Das große Gebiet der Aldolkondensationen wäre demnach nichts anderes als eine Reaktionsfolge zwischen mehreren Stoffen.

4. Februar 1929.

R. Brauns: „Über künstliche Edelsteine.“

25. Februar 1929.

E. Hertel: „Über Lagermetalle.“

## Verein österreichischer Chemiker, Wien.

Vollversammlung am 29. April 1929.

Vorsitzender: Hofrat Prof. Dr. R. Wegscheider.

Privatdozent Dr.-Ing. R. Carl: „Einiges über die elektrolytische Kupfergewinnung mit unlöslichen Anoden.“

Die elektrolytische Kupferraffination ist besonders in Amerika sehr ausgebildet: dieses liefert heute über 80% des Weltbedarfs an Elektrolytkupfer! In Amerika gibt es Anlagen, die im Tage 1000 t Kupfer verarbeiten. 98%iges Kupfer wird als Anode in einen Kupfersulfat-Elektrolyt eingehängt.

Ein anderes, vielfach geübtes Verfahren fällt aus Kupfersalzlösungen auf elektrolytischem Wege metallisches Kupfer aus. Hierbei ist die stetige Änderung der Zusammensetzung bzw. Konzentration des Elektrolyten notwendig: sie ist eine gewollte. Voraussetzung ist, daß bei diesem Prozeß Anoden verwendet werden, die keine Kationen in die Lösung senden; denn wenn beispielsweise Kupferionen aufträten, hätten wir es ja mit der vorhin besprochenen Raffination zu tun. Außerdem dürfen sie von dem anodisch gebildeten Sauerstoff nicht angegriffen werden, und schließlich ist zu verhindern, daß elektrische Gleichrichtewirkung ausgeübt werde. All diese Voraussetzungen werden von den unlöslichen

<sup>1)</sup> Chem. Monatsh. 20, 7341 [1899]; 22, 668 [1901].

<sup>2)</sup> Ebenda 26, 227 [1905].