

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.

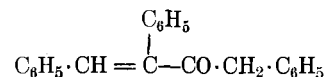
Zinn(IV)chlorid ist nach Staudinger ein äußerst intensiv wirkender Katalysator der Polymerisation. Die polymerisierende Wirkung auf Indol ist jedoch bei Anwendung der gewöhnlichen indifferenten Medien als Lösungsmittel sehr gering, denn das Zinn(IV)chlorid addiert sich an den Indolstickstoff unter Bildung 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.

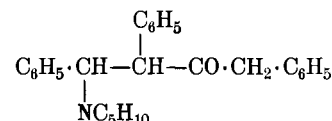
29. Januar 1929.

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

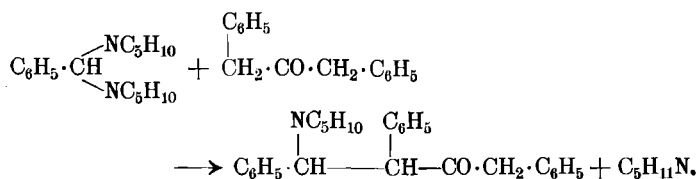
Wie schon Goldschmiedt und Knöppf¹⁾, ferner Hertzka²⁾ gezeigt haben, reagiert Dibenzylketon mit Benzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff so, daß nur eine Methylengruppe verändert wird und eine Monoarylidverbindung, z. B.



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

¹⁾ Chem. Monatsh. 20, 7341 [1899]; 22, 668 [1901].

²⁾ Ebenda 26, 227 [1905].

Anoden erfüllt. Natürlich ist der Begriff „unlösliche Anode“ nur relativ zu nehmen; z. B. sind Anoden aus Metallen der Eisengruppe in Alkalien unlöslich, in Säuren aber löslich. Streng genommen, sind alle unlöslichen Elektroden etwas löslich. In der Technik verwendet man beim Arbeiten mit sauren Elektrolyten Elektroden aus Blei, Bleisuperoxyd, Braunstein, Eisenoxyduloxyd, Metall-Siliciumlegierungen oder Kohlenstoff; früher gebrauchte man auch solche aus Platin oder Gold. Vortr. bespricht nunmehr die erwähnten Elektroden, ihre Herstellung, ihre verschiedenen Formen und Anwendung in der Kupferelektrolyse eingehend und läßt auch Bruchstücke solcher Elektroden von Hand zu Hand gehen. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Bleianode eigentlich als Bleisuperoxydanode wirksam ist, daß die eigentliche Bleisuperoxydanode sehr zerbrechlich ist und daher nicht verwendet wird, daß Magnetitelektroden ebenfalls brüchig sind, daß die vielfach vorgeschlagenen hochsiliciumhaltigen Metallanoden einerseits Gleichrichtwirkung ausüben, andererseits ebenfalls zerbrechlich sind, daß man aber seit kurzem in Amerika u. a. in der großen Anlage zu Chuquicamata eine Legierung aus 60% Kupfer, 25% Silicium, 8% Eisen und 7% Verunreinigungen verwendet und mit dieser beste Erfolge erzielen soll; schließlich: daß die Kohlenstoffanoden eine besondere Stellung einnehmen, da sie in sauerstoffhaltigen Säuren und ihren Salzlösungen sowie in Alkalien nicht benützt werden können, weil sie vom Sauerstoff angegriffen und zerstört werden und weil das entstehende Kohlendioxyd den Prozeß oft sehr schädigt.

Die Verwendung chloridhaltiger Elektrolyte hat man aufgegeben, so daß gegenwärtig nur mit sulfathaltigen gearbeitet wird. Vortr. zeigt an einem Rechenbeispiel, welche wirtschaftlichen und technischen Momente für die Rentabilität einer zu errichtenden Anlage zur Kupferelektrolyse ausschlaggebend sind. Eine bedeutende Rolle spielt hierbei der Preis der elektrischen Energie. Störend für die Ausführung der Elektrolyse ist die Gegenwart von Eisen, da es zwischen den Anoden hin und her wandert — abwechselnd in Fe(II)-ion und Fe(III)-ion verwandelt, so daß die Stromarbeit hauptsächlich für die Oxydation und Reduktion des Eisens verwendet würde —, und von Chloriden, die man aber durch Zusatz von Zementkupfer nach der Gleichung $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{CuCl}$ ausfällen kann. Die Elektrolyse wird überdies durch Arsen, Antimon, Wismut und Zink oftmals beeinträchtigt. Vortr. bespricht die in diesen Fällen anzuwendenden Vorsichtsmaßnahmen und seine eigenen Erfahrungen beim Aufarbeiten der schwefelsauren Beizlaugen.

Eine Entkupferungsanlage besteht aus drei Teilen: dem mechanischen (Zirkulationspumpen, Hebevorrichtungen usw.), dem elektrischen (Dynamomaschine, Schaltanlage usw.) und den Bädern selbst. Nach Schilderung dieser Teile leitet Vortr. Formeln zur Bestimmung der aus gegebenen Verhältnissen zu errechnenden Anzahl aufzustellender Bäder, der minimalsten Strömungsgeschwindigkeit für den Elektrolyten u. a. m. ab. An der Diskussion beteiligen sich Hofrat Prof. Dr. Wegscheider und Ing. S. Lang; ersterer wünscht Aufklärungen über die Verwendungsmöglichkeit sulfidischer Erze, letzterer über das Zementkupfer. —

Nach der Versammlung trafen sich die Versammlungsteilnehmer im Restaurant Weingartl.

Vollversammlung am 16. März 1929.

1. Prof. Dr. S. Iwanow vom Mendelejeff-Institut der Universität Moskau: „*Ölbildungsprozeß in den Pflanzen.*“

Prof. Iwanow, der sich auf der Rückreise von München, wo er an der IV. Farbentagung teilnahm, kurze Zeit in Wien aufhielt — hier hatte er einige Semester lang Chemie studiert —, gab einen kurzen Überblick über seine Arbeiten; der Inhalt seines Vortrages deckt sich im wesentlichen mit seinem Referat auf der Farbentagung, weshalb auf den Bericht in unserer Zeitschrift vom 16. März d. J., Seite 292, verwiesen sei. —

2. Dr.-Ing. et Mag. pharm. Walter Vogl: „*Schmieröle und ihre Untersuchung (mit besonderer Berücksichtigung der österreichischen Normen).*“

Es ist unmöglich, einen absoluten Wertmaßstab für Schmieröle anzugeben; man kann nur angeben, ob ein Öl für einen bestimmten Zweck geeigneter ist als ein anderes. Zum Beispiel wird sich jenes Öl als das beste Lagerschmieröl erweisen,

welches die geringste Reibungsarbeit erfordert, d. h. also die geringste Viscosität hat, doch ist eine Einschränkung zu machen: ein Minimum der Reibung tritt bei den dünnsten Schmier-schichten auf, auch dann, wenn Lagerschale und Welle sich einander möglichst nähern; dann besteht aber die Gefahr, daß sich Unebenheiten der Flächen schon gegenseitig abscheren und wir in das Gebiet der Verschleißreibung kommen. Hier dürften auch noch verschiedene molekulare Eigenschaften der Schmiermittel eine Rolle spielen, doch haben die Versuche, etwa den Randwinkel oder die Benetzungswärme zu messen und aus den so gefundenen Werten Schlüsse zu ziehen, wenig Klarheit gebracht. Auch all die vielen bekanntgewordenen Konstruktionen von „Ölprüfmaschinen“ zeigen schließlich nichts anderes an als — wenn auch verschleiert — Viscositätskurven. Vortr. bespricht hierauf eingehend die Eigenschaften der Öle und die Bestimmung derselben, insoweit sie für Schmierzwecke wichtig sind: 1. Die Viscosität-Temperaturkurve (sie soll flach verlaufen); 2. Zähigkeits-Druckkurve (schwer zu bestimmen); 3. Zähigkeit im Beharrungszustand des Lagers; 4. Adhäsion (kann bis heute nicht einwandfrei geprüft werden); 5. Angriff auf das Material; 6. Beständigkeit gegen Luft und Wasser bei Berührung mit dem Material; 7. Verteuerungszahl, der man bisher besonders großen Wert beimaß; man vergaß aber dabei ganz auf den katalytischen Einfluß der Metalle und Metallsalze; in neuen Apparaten wird richtiger die Verseifungszahl der gealterten Öle bestimmt; 8. Flammpunkt (hier ist zu betonen, daß fast jeder Apparat anders gebaut ist und darum auch andere Zahlen liefert); 9. Brennpunkt; 10. Zündpunkt (er hängt in der Regel mit dem Flammpunkte gar nicht zusammen, besonders dann nicht, wenn — wie beim Dieselmotor — höhere Drucke vorherrschen). Es ergab sich die Notwendigkeit, in die erwähnten und andere Begriffe Ordnung zu bringen. Diese Aufgabe stellte sich die Gesellschaft für Wärmewirtschaft, die 1923 neue Richtlinien ausarbeitete, besonders in Deutschland, V. St. A., England und Italien; auch in Österreich werden jetzt solche Normen festgelegt. Vortr. berichtet sehr eingehend über den gegenwärtigen Stand dieser Arbeiten. Sie beziehen sich auf Untersuchungsmethoden, Probennahme, Verpackung, Einteilung der verschiedenen Ölsorten und ihre Verwendungszwecke. An Hand von Originalapparaten und in Lichtbildern zeigt Vortr. jene Apparate, die vom Normenausschuß empfohlen werden, und schließt mit der Hoffnung, daß die Arbeiten des Normenausschusses wenigstens den einen Erfolg haben mögen: daß die Untersuchungsmethoden für Schmieröle endlich einheitliche werden. —

In der Diskussion wurden noch die wesentlichen Unterschiede der bekanntesten Viscosimeter besprochen. — An die Versammlung schloß sich eine gesellige Zusammenkunft im Restaurant „Weingartl“.

Eröffnung des neuen Institutes für angewandte medizinische Chemie in Wien.

Antrittsvorlesung des Prof. Dr. Otto Fürth (Nachfolger von Prof. Fromm) über „*Wege und Ziele physiologisch-chemischer Forschung*“ am 16. Januar 1929.

Vortr. erwähnte die Bedeutung und Entwicklung der Lehre vom allgemeinen Stoffwechsel, mit welcher der Name des Wiener Gelehrten Arnold Durig innig verknüpft ist; dann besprach er den gegenwärtigen Stand der modernen Eiweißchemie, betonend, daß die Erforschung der Eiweißkonstitution erst im Beginn ihrer Entwicklung sei. Eingehender legte Vortr. das Schicksal der Proteine im Verdauungstrakte und im intermediären Stoffwechsel, der Fette und Kohlehydrate im Organismus sowie die Lehre von den vitalen Verbrennungen dar. Prof. Fürth hob hervor, daß neben den rein chemischen Forschungen — z. B. von Emil Fischer (Purine), Kossel (Bausteine der Nukleinsäuren), Hans Fischer (Blutfarbstoffderivate), Wieland (Gallensäuren), Windau (Cholesterin) — auch die physiologische Forschung der chemischen Organfunktionen ihren Rang behaupten konnte; man braucht nur an die Chemie der Muskel und des Nervensystems, der Hormone und der Vitamine zu denken. Zum Schluß besprach Prof. Fürth die Bedeutung der vergleichend-physiologischen Methoden für die Biochemie sowie der physikalischen Chemie der Gewebe und Organsäfte, der Fermentlehre und der Kolloidchemie.