

Zum Schluß sei noch über einen lehrreichen Versuch berichtet, einen allgemeinen Lichtechnittheitsüberblick über das ganze Gebiet der Anthrachinonküpenfarbstoffe zu bekommen und festzustellen, ob und wie weit die Lichtechnittheit — bekanntlich der am stärksten betonte und propagandistisch ausgewertete Vorzug der Indanthrenfarbstoffe — als charakteristische Eigentümlichkeit ihrer einzelnen Klassen und Gruppen bezeichnet werden kann.

Da es sich hier um eine kritische Selbstorientierung des Forschers, nicht des Kaufmannes, handelt, haben wir nicht etwa die Handelsmarken allein, die ja schon eine Eliteauswahl aus dem ganzen Versuchsmaterial darstellen und deshalb kein objektives Bild geben können, unseren Vergleichsbetrachtungen zugrunde gelegt, sondern haben in 15 Gruppen, bzw. Klassen, je 10 Produkte, zusammen also 150 Farbstoffe — alles Individuen, deren Lichtechnittheiten naturgemäß über dem Punkt $4\frac{1}{2}$ der Skala der Echtheitskommission liegen — Handelsprodukte und Laboratoriumspräparate gleichmäßig zusammengestellt, miteinander verglichen und nach ihren Lichtechnittheitswerten geordnet. Dadurch ist eine nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung als objektiv anzusprechende Darstellung entstanden (s. S. 280 u. 281), die der Wirklichkeit zweifellos weitgehend gerecht wird.

Diese Übersicht ist nicht etwa eine Gegenüberstellung von 150 bestimmten Einzelindividuen; sie soll ein Bild geben von der spektralen Mannigfaltigkeit innerhalb der einzelnen Küpenfarbstoffklassen und erkennen lassen, daß die Lichtechnittheiten, z. T. unabhängig von Nuance und chemischem Aufbau, ganz verschieden verteilt sind. Die angegebenen Farben kennzeichnen auch keine bestimmten Farbtöne; sie stellen Sammelbegriffe dar für die vielen unter den jeweiligen Farbenbezeichnungen rubrizierbaren Nuancen.

Die Gruppe des Thioindigos ist lediglich zum Vergleich mit herangezogen. Man sieht auf den ersten Blick,

dass die einzelnen Lichtechnittheiten nicht etwa ausschließlich als Funktionen der verschiedenen Klassen und Gruppen gelten können. Wenn sie auch maßgeblich von ihnen bedingt sind, so ist andererseits doch unverkennbar, daß ihre Werte in den einzelnen Gruppen je nach den Substituenten und Konfigurationsformen sehr stark streuen und ineinander übergreifen.

Die unbefriedigendste Lichtechnittheit besitzen wohl die Isodibenzanthrone. Besser sind die Acylamine, bei denen sich neben mäßiger Lichtechnittheit schon Ansätze von Spitzenechtheiten bis zu $7\frac{1}{2}$ zeigen. Für die folgenden Gruppen des Pyranthrone bis zu den Dibenzanthronen darf als charakteristisches Merkmal die steigende mittlere Lichtechnittheit genannt werden, mit einigen Spitzenpunkten nur bei den allo-ms-naphtho- bzw. ms-Anthradianthrone und den Dibenzanthronen. Höchster, in überwiegendem Maße durchweg über 6 liegender Lichtechnittheit begegnen wir bei den Anthrachinoncarbazolen, den Benzanthron- und Azabenzanthronpyrazolanthronen, bei den Anthranthroderivaten und den Acridonen. Lichtechnittheitsklassen für sich sind endlich die Gruppen des Indanthrens und der Benzanthron- bzw. Azabenzanthronamino-anthrachinone, bei denen Lichtechnittheiten unter $7\frac{1}{2}$ schon zu den Ausnahmen gehören. Es darf in diesem Zusammenhang auf die besonders glückliche Fügung einer freundlichen Erfindervorsehung hingewiesen werden, welche die Gruppe des von René Bohn aufgefundenen Indanthrens, des Stammhalters der ganzen Anthrachinonküpenfarbstoffchemie, die lichtechnittheit und vor allem unter Einbeziehung der Klarheit der Nuancen bis jetzt praktisch unerreicht hat bleiben lassen.

Diese Gegenüberstellung gibt uns ein interessantes und einprägsames Bild von der Verteilung der Lichtechnittheiten auf dem behandelten Gebiet; sie zeigt, wo wir Lichtechnittheit suchen müssen und — — finden können.

[A. 4.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

474. Sitzung, München, den 26. Januar 1939, in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender: K. Clusius.

W. Hieber: „Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle.“

Vortr. berichtet über eine rationelle Darstellungs-methode von Metallcarbonylen, die unter Vermeidung der Nachteile früherer Verfahren auf der Einwirkung von Kohlenoxyd unmittelbar auf Verbindungen carbonylbildender Metalle bei höherem Druck (über 200 at) und höherer Temperatur (über 200°) beruht¹⁾. Bei den Metallen der Eisengruppe lassen sich besonders die Jodide und Sulfide leicht quantitativ in die reinen Carbonyle überführen. Die Anwesenheit eines S- oder J-bindenden Beimetalls ist hierbei häufig erforderlich; die Natur dieses Beimetalls spielt, wie an einigen Beispielen dargelegt wird, eine große Rolle für den Reaktionsverlauf. Zum Unterschied hiervon bilden sich die Hexacarbonyle von Molybdän oder Wolfram vor allem aus den Chloriden oder Bromiden dieser Metalle, d. h. der Mechanismus der Reaktion hängt auch wesentlich von der Natur des carbonylbildenden Metalls ab. (Nach Versuchen von H. Schulten, R. Marin, U. Teller.)

Die Methodik wird weiterhin auf die Platinmetalle ausgedehnt. Vortr. weist auf die beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten hin, die gerade hierbei angesichts der unerlässlichen Verwendung druck-, temperatur- und CO-beständigen, eisen- und nickelfreien Apparatematerials zu überwinden waren. Zunächst ergab sich die Existenz flüchtiger

¹⁾ W. Hieber, H. Schulten u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 261 [1939].

CO-Verbindungen von Ruthenium²⁾ und Osmium, die als Pentacarbonyle dem Fe(CO)₅ an die Seite zu stellen sind, jedoch außerordentlich leicht in die betreffenden Ennea- und Tetracarbonyle zerfallen. Auch Rhodium und Iridium scheinen nach den bisherigen Versuchen dem Kobalt analoge CO-Verbindungen zu geben. Beim Palladium und Platin dagegen schlugen alle Bemühungen zur Darstellung der reinen CO-Verbindungen fehl; diese existieren wahrscheinlich überhaupt nicht mehr. (H. Fischer, H. Schulten.)

Die auffallendste Lücke im System der Metallcarbonyle befindet sich in der 7. Gruppe beim Mangan. Ebensowenig wie beim Chrom, dessen CO-Verbindung Cr(CO)₆ sich indessen bei der CO-Reaktion gewisser chrom-organischer Verbindungen in flüssigem System bildet³⁾, führen hier Hochdruckverfahren mit Metall oder dessen Verbindungen zum Ziel. Versuche mit Rheniummetall verliefen gleichfalls negativ, selbst bei Verwendung von aktivem Rhenium. Um so überraschender war der Erfolg von Hochdrucksynthesen mit Rhenium-halogeniden. Sie führen außerordentlich leicht, unanständig in Gegenwart von halogenbindenden Beimetallen, zur Bildung von Halogen-carbonylen der Formel Re(CO)₅ Halg. Halg = Cl, Br, J. Die äußerst stabilen, sehr gut kristallisierten, flüchtigen Verbindungen besitzen strukturell eine Edelgas-schale mit Radonkonfiguration. Selbst Spuren Rhenium lassen sich leicht nach dieser Methode als Halogenocarbonyl verflüchtigen, das Verfahren eignet sich daher auch für die Aufarbeitung rheniumhaltiger Rückstände⁴⁾. (H. Schulten.)

²⁾ Vgl. W. u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 226, 385 [1936]; D. R. P. 652655 [1937], s. a. diese Zeitschr. 47, 409 [1934]; W. Hieber u. H. Fischer, D. R. P. angem. [1939].

³⁾ W. Hieber u. E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. 221, 321 [1935] und die dort zitierte Literatur.

⁴⁾ Vorgetragen im Werk Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A.-G. am 4. Februar 1938 und vor der Chem. Ges. Würzburg am 7. Februar 1938.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Stabilität der Carbonyle in jeder Periode, ausgehend von den Hexacarbonylen, nach rechts abnimmt. Besonders groß ist die Bildungstendenz der Verbindungen der Reihe $\text{W}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Hg} \rightarrow \text{Os}(\text{CO})_5$. Wie das 2wertige Ruthenium in seinem komplexchemischen Verhalten weitgehende Analogie mit Kobalt(III) zeigt (*K. Gleu*), so schließt sich das „einwertige“ Rhenium in seinem Vermögen, CO-Verbindungen einzugehen, dem Ruthenium (und Eisen) an. In allen Fällen, besonders ausgeprägt in der letzten großen Periode, ist ausschlaggebend die Ausbildung der nächst höheren Edelgaschale. Wenn auch die Lücke vom Mangan selbst noch besteht, so läßt sich doch schon feststellen, daß die Metalle, die typische Verbindungen von Carbonylcharakter geben, eine abgeschlossene Gruppe im Periodischen System bilden.

476. Sitzung, München, den 16. Februar 1939, im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

K. Clusius (gemeinsam mit G. Dickel): „Isotopen-trennung durch Thermodiffusion (mit einem Versuch).“

Auf der Kombination von Thermodiffusions- und Thermosiphonwirkung läßt sich — worüber hier gelegentlich berichtet wurde⁵⁾ — ein neuartiges Verfahren zur Gasentmischung gründen, das auch zur Isotopen-trennung geeignet ist. Die Durchführung der Theorie des Trennverfahrens ermöglicht dann die Vorausberechnung der für eine wirksame Gasentmischung notwendigen Rohrlänge. Die hervorragende Trennschärfe der neuen Arbeitsweise zeigt sich bei der Aufspaltung von Isotopengemischen, die bisher nur auf sehr viel umständlicherem Wege oder in den meisten Fällen überhaupt nicht möglich war.

Nach einigen orientierenden Versuchen an Neon wurde das von verschiedenen Seiten immer wieder vergeblich in Angriff genommene Problem der Trennung der Chlorisotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl mittels des Trennrohrs gelöst. Es konnten Chlorproben erhalten werden, deren chemisches Atomgewicht einerseits auf einen Gehalt von 99,4% ^{37}Cl , andererseits auf einen Gehalt von 96% ^{35}Cl hinweist. Die chemischen Atomgewichtsbestimmungen wurden dankenswerterweise von Prof. Höngschmid und Frau Dr. Hirschbold ausgeführt. Es ist zu erwarten, daß das Verfahren auch organische Isoniere und isotope Mischmoleküle von dem Typus HDS oder $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ zu isolieren gestattet, deren Reindarstellung bislang unmöglich war.

Das Verfahren ist keineswegs nur auf den gasförmigen Zustand beschränkt, sondern kann auch im flüssigen Zustand angewendet werden⁶⁾. Einige Ergebnisse, die sich auf die Trennung von Aceton-Wasser-Lösungen, die Anreicherung von Salzlösungen und die Scheidung isotoper Flüssigkeitsgemische beziehen, werden mitgeteilt.

Eine Reihe von Apparaten zur Trennung von Gasen und Flüssigkeiten, die dem zugrundeliegenden Prinzip nach sehr einfach sind, wurde zur Unterstützung der Ausführungen vorgezeigt.

478. Sitzung, München, den 2. März 1939, im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

G.-M. Schwab (gemeinsam mit G. Dattler u. A. Ghosh): „Neueres aus der anorganischen Chromatographie.“

Der in dieser Zeitschrift mehrfach geschilderte Trennungsgang⁷⁾ wurde gemeinsam mit A. Ghosh genauer untersucht und in einzelne Gruppentrennungen mit zum Teil großer Vielseitigkeit zerlegt. Ferner wurden Mikrochromatogramme vorgeführt, in denen wegen der starken adsorptiven Anreicherung kleiner Mengen in capillaren Säulen die mikrochemischen Erfassungsgrenzen der Tüpfelanalyse erreicht oder überboten werden.

G.-M. Schwab: „Zur elektrolytischen Dissoziation.“

Die Dissoziation einwertiger Elektrolyte einschließlich des Wassers gehorcht einer sehr allgemeinen gemeinsamen Reaktionsisochore. Versucht man aber, das Gleichgewicht

dynamisch aufzufassen⁸⁾, so ergibt sich der Widerspruch, daß die Elektrolyte 10mal schwächer sind als sie sein sollten, wenn sie bei jeder energiereichen Schwingung dissoziieren und die Ionen bei jedem energiereichen Stoß rekombinieren. Es folgt, daß beide Vorgänge über einen kritischen Zwischenzustand von einer Lebensdauer von 10^{-8} s laufen müssen, dessen Energie höchstens 4 kcal über der der Lösungseionen liegt.

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.

Hauptversammlung

Berlin, 30. November bis 3. Dezember 1938.

Vorsitzender: Dir. Dr. H. Müller-Clemm.

Prof. W. Schramek, Dresden: „Über den Nachweis der Strukturelemente der Zellwollfasern mit Hilfe von Farbreaktionen“¹⁾.

Dr. G. G. Klemm, Ås: „Die Güte des Fichtenholzes für Zellstoff und Papier.“

Vortr. gibt einen Überblick über die Beziehungen, die zwischen der Beschaffenheit des Holzes, insbes. dem mittleren Darrgewicht und dem Früh- und Spätholzanteil, und den Eigenschaften der daraus hergestellten Zellstoffe bestehen, und beschreibt in Norwegen durchgeführte Versuche, die Güte von Zellstoff- und Papierholz näher festzulegen. Die Richtlinien und Ziele dieser Prüfungsarbeiten für Norwegen werden mitgeteilt.

Dr. E. Schmidt, Mannheim: „Sulfitaufschluß von Kiefernholz.“

Nach Untersuchungen in der Zellstofffabrik Waldhof stellt der Sulfitaufschluß von Kiefern lediglich ein Imprägnierungsproblem dar. Die Änderung der SO_4^{2-} - und CaO -Konzentration der Bisulfatlauge während der Kochung in dem Sinne, daß die Lauge im Holz saurer ist als die für die Imprägnierung verwendete Lauge, steht in Zusammenhang mit der Aufquellung des Holzes. Das freie SO_2 verhält sich wie ein Gas und dringt sofort mit dem Wasser ein, die Basen erst nach Aufquellung. Die Quellung ist im Kern viel kleiner als im Splint und daher die Anreicherung von SO_2 im Kern stärker, weil infolge der geringeren Wasseraufnahme des Kerns nur die freie SO_2 hineingeht. Bei 50° ist die vom Kern aufgenommene Lauge nicht mehr so sauer wie bei 20°, weil mehr Wasser aufgenommen wird. Hohe SO_2 -Konzentration im Kern birgt die Gefahr der Aufspaltung in S und SO_3 und damit bei vorzeitiger Temperaturerhöhung die Gefahr der Schwarzkochung durch die entstandene H_2SO_4 . Alle bisherigen Vorschläge für den Sulfitaufschluß von Kiefern sind als quellungsfördernde Maßnahmen zu verstehen. — Beim Kiefernaufschluß nach dem reinen Sulfitverfahren darf die Kochung nicht forciert werden. Vortr. beschreibt das Beispiel einer technischen Kochung mit 5,3% Gesamt- SO_2 , 1% CaO , einer Höchsttemperatur von 130° und einer Gesamtkochzeit von 18—19 h, sowie die Eigenschaften der erhaltenen Zellstoffe. Kiefernholz ist viel saugfähiger und zeigt einen voluminöseren Griff als Fichtenholz, die Schattenseiten liegen aber darin, daß härtere Kiefernholz einen größeren Splittergehalt aufweisen, während andererseits bei sehr weichen Stoffen stark gefärbte und trübe Ablaugen auftreten. Es ist bisher auf keine Weise gelungen, gleiche Aufschlußgeschwindigkeit von Splint und Kern zu erreichen. Der Kern läßt sich zwar fast vollständig und zu einem bleibbaren Stoff aufschließen, der Splint ist dann aber immer weicher aufgeschlossen, so daß nie ein einheitlicher Stoff erhalten wird. Ferner sind die zum vollständigen Aufschluß des Kerns erforderlichen Kochbedingungen nicht wirtschaftlich. Bei Fichtenholz können bei ungewöhnlichen Wachstumsbedingungen ähnliche Verhältnisse wie bei Kiefer auftreten.

Aussprache: Häggland: Die Kernbildung ist chemisch so zu verstehen, daß es sich nicht um Harze, sondern um Phenole handelt, die sich natürlich alkalisch ausziehen lassen. Bei der Kiefernkochung dringt die Sulfitsäure durch und sulfoniert normal, weil aber Ca^{2+} langsamer hindurchkommt, entsteht nichtabgesättigte Lignosulfinsäure, die sich leicht zu größeren Molekülen kondensiert und sich schwer heraus löst.

⁵⁾ Diese Ztschr. 51, 831 [1938].

⁶⁾ Vgl. dazu Naturwiss. 27, 148 [1939].

⁷⁾ Diese Ztschr. 50, 546 [1937], 50, 691 [1937], 51, 709 [1938].

⁸⁾ Z. physik. Chem. Abt. A 188, 250 [1939].

⁹⁾ Vgl. Schramek u. Helm, diese Ztschr. 51, 843 [1938].