

engere Wahl kamen, und hier wiederum die Bestimmung mit Bichromat bei nicht zu verschiedenartig verunreinigtem Material vorgezogen wurde.

Auch durch die französische einschlägige Literatur zieht sich die gleiche Frage, ohne daß man aber zu einer Übereinstimmung gelangt ist.

Soll man in Kenntnis der hier gegebenen Literatur und der eigenen mit den einzelnen Verfahren gemachten Erfahrungen ein Urteil fällen, so ist der Technik für Rohglycerine aus Fetten und Ölen die Bichromatmethode zu empfehlen, für Glycerine aus vergorenen Flüssigkeiten ist eine Vorreinigung nach dem Reichsverfahren unbedingt nötig, gleichviel, welches Verfahren nachher angewandt wird.

Mit Hilfe aller anderen Reinigungsmethoden ist eine Entfernung sämtlicher störenden Substanzen nicht möglich.

Für den Techniker sehr wertvoll ist die Bestimmung durch die eingangs beschriebene quantitative Destillation, da sie für die Praxis auch noch andere direkt brauchbare Werte liefert und, zumal, wenn die kleine, billige Apparatur einmal zusammengestellt ist, schnell ausführbar ist.

[A. 190.]

Die Valenzforschung im Jahre 1916.

Von HUGO KAUFFMANN, Stuttgart.

(Schluß von S. 195.)

Chromophortheorie.

J. Lifschitz³⁶⁾ versucht, eine allgemeine Theorie der Chromophore zu entwickeln, und geht zu diesem Zwecke näher auf das Wesen der „Ungesättigtheit“ ein. Er bezeichnet ein Zentralatom als absolut ungesättigt, wenn dasselbe sich mit so vielen Atomen verbunden habe, daß bei der Heranführung eines weiteren Atoms Arbeit weder geleistet, noch gewonnen werden kann. Aus rein räumlichen Gründen werde im allgemeinen dieser Sättigungszustand nicht erreicht, und nur so viele Atome, als der Koordinationszahl Werners entsprechen, können am Zentralatom haften. Das Zentralatom sei dann noch nicht absolut, sondern koordinativ gesättigt. Als Hauptsätze der Chromophortheorie stellt dann der Vf. folgende Formulierung auf:

1. Ein Atom oder eine Atomgruppe wirken chromophor, wenn sie koordinativ oder wenigstens absolut ungesättigt sind. — 2. Die entsprechenden Absorptionsbanden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der Chromophor ist. — 3. Veränderungen der physikalischen Bedingungen beeinflussen, falls sie keine chemischen Veränderungen im weitesten Sinne nach sich ziehen, den optischen Effekt der Chromophore nur wenig im Verhältnis zu geringfügigen chemischen Veränderungen.

Dem Referenten will es scheinen, als ob diese Formulierungen weniger eigentliche Hauptsätze, sondern vielmehr Voraussetzungen aussprechen, deren Geltungsbereich erst noch zu erforschen ist. Auch die Unterscheidung zwischen absolut und koordinativ ungesättigt erscheint viel zu dogmatisch und ist durchaus nicht zwingend.

Konr. Schaefer³⁷⁾ nahm optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure in der Weise vor, daß er nach der Methode von Hartley-Baly das Absorptionsspektrum der Säure für den Dampf, die Flüssigkeit und Lösungen photographierte. Die NO₃-Gruppe bewirkt je nach der Natur des Stoffes, der sie beherbergt, zwei typisch verschiedene Absorptionsspektren. Das eine Spektrum besteht aus einem im Ultraviolett zwischen den Schwingungszahlen 3070 und 3800 gelegenen Absorptionsband und findet sich bei den Lösungen anorganischer Nitrate und bei der verdünnten Salpetersäure, rührt also vom Nitration her. Das andere Spektrum weist nur eine ultraviolette Endabsorption auf und zeigt sich bei den Alkylnitrat in flüssigem, dampfförmigem und gelöstem Zustand. Da im Gegensatz zur verdünnten die konzentrierte und die dampfförmige Salpetersäure dieses zweite Spektrum gibt, so folgt, daß die NO₃-Gruppe je nach dem Hydratationszustand der Säure zwei ganz verschiedene Konstitutionen hat. Strukturchemisch kann man diesem Wechsel nur sehr

unvollständig gerecht werden, und dem Vf. scheint es richtiger, die optischen und chemischen Eigenschaften der Salpetersäure und ihrer Derivate mit Hilfe von gelockerten Valenzelektronen zu deuten.

Zusammen mit zahlreichen Mitarbeitern hat H. Staudinger³⁸⁾ Untersuchungen über die Farbe, Reaktionsfähigkeit und Konstitution von aliphatischen Diazoverbindungen ausgeführt. Diese Substanzen sind im allgemeinen wenig beständig und identisch mit den von Curtius als Tetrazene angesehenen Produkten, deren Molekulargewicht aber nur halb so groß ist als früher angenommen wurde. Sie sind durch eine starke Färbung ausgezeichnet, welche sich bei Eintritt von einem Alkyl, kräftiger noch bei Eintritt von zweien, wesentlich vertieft und dadurch eine Analogie mit den Ketenen schafft:

CH ₂ N ₂	gelb	CH ₂ CO	farblos
CH ₃ CHN ₂	dunkelgelb	CH ₃ CHCO	farblos
(CH ₃) ₂ CN ₂	rot	(CH ₃) ₂ CCO	gelb
(C ₂ H ₅) ₂ CN ₂	blaurot	(C ₂ H ₅) ₂ CCO	orange.

Umgekehrt wie die Alkyle, also farbaufhellend, wirken carbonylhaltige Acyle, z. B. Acetyl und Benzoyl. Zwischen Farbe und Zersetzlichkeit zeigen sich unverkennbare, wenn auch noch nicht klargelegte Zusammenhänge, und ebenso wie Carbonyle die Farbe aufhellen, erhöhen sie auch die Beständigkeit Säuren gegenüber. Die

Stoffe sind wahrscheinlich entsprechend der Formel $RC < \begin{smallmatrix} N \\ || \end{smallmatrix}$ konstituiert.

Ch. Courtot³⁹⁾ gibt eine ausführliche Übersicht über die bis jetzt bekannten farbigen Kohlenwasserstoffe und beschreibt eine Anzahl neuer aromatischer Fulvene, die vom Inden und Fluoren abstammen. In theoretischen Betrachtungen leitet er die schon seit Jahren längst bekannte Erfahrung aufs neue ab, daß für die Färbung der Kohlenwasserstoffe die Anhäufung konjugierter Doppelbindungen der ausschlaggebende Faktor ist.

P. Pfeiffer⁴⁰⁾ hat gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern durch Lichtwirkung aus Nitrostilbenchloriden eigentümlich konstituierte Indolderivate dargestellt, deren Stammsubstanz er als Isatogen bezeichnet. Das Isatogen selbst ist noch nicht bekannt, aber z. B. das Phenylderivat, das tieforangefarbene Blättchen bildet:



Der Vf. schreibt den Phenylisatogenen chinoiden Charakter zu, weil sie farbig sind und mit Phenylindoxylen typische Chinhydronen liefern. Sie seien daher die ersten mit Sicherheit bekannten meta-chinoiden Stoffe. Der Referent möchte sich hierzu die Bemerkung erlauben, daß mit diesen Stoffen, so interessant sie auch sind, für die wichtige Frage nach der Existenz von Metachinonen mit dem homocyclischen Sechsering des Benzols nichts gewonnen ist.

Auxochromtheorie.

[S. G. Sastry⁴¹⁾ macht darauf aufmerksam, daß die Molekülverbindungen, welche das symmetrische Trinitrobenzol mit heterocyclischen Stoffen eingeht, bei Anwesenheit der Gruppe ·CH₂·NH· fast schwarz sind, während die Gruppe ·C:N· der Farbe entgegenwirkt. Von den Verbindungen des p-Aminoacetophenons mit Polynitrokörpern sind nach M. Giua⁴²⁾ die mit Trinitrobenzol und -toluol tiefrot, während die mit Pikrinsäure nur gelb ist. Im Pikrat wirkt also, obgleich die drei Verbindungen sich einander ähnlich verhalten, das Phenolhydroxyl farbaufhellend.

³⁸⁾ Mit Alice Gaule, J. Siegwart, J. Goldstein, Eug. Anthes, F. Pfenniger, Ch. Mächling, J. Becker, H. Hirzel, Ber. 49, 1884, 1897, 1918, 1923, 1928, 1941, 1951, 1961, 1969, 1973, 1978, [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 877, 880, 882, 883, 884, 886, 887, 889, 890, 891, 892.

³⁹⁾ Ann. Chim. Phys. [9] 4, 157 [1915]; 5, 52, 195 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1241; II, 907, 1024.

⁴⁰⁾ Mit S. Braude, R. Fritsch, W. Halberstadt, G. Kirchhoff, J. Kléber, P. Wittkop, Liebigs Ann. 411, 72 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 789.

⁴¹⁾ J. Chem. Soc. 109, 270 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 219.

⁴²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei [5] 25, I, 99 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 7.

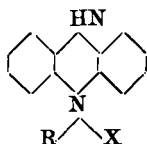
³⁶⁾ Seifensieder-Ztg. 37, 697 [1910]; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1326.

³⁷⁾ Z. wiss. Photogr. 16, 101 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 618.

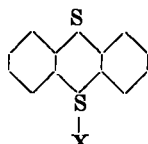
³⁸⁾ Mit H. Niggemann und St. Deichsel, Z. anorg. u. allgem. Chem. 97, 285; 98, 70, 77 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 56 [1917].

Einen Beitrag zur Aufklärung der Chinhydrone veröffentlicht J. Lifschitz⁴³⁾. Er zeigt, daß bei Zusatz von Hexamethylbenzol zu Chloranillösung ein neues Band, das „Chinhydroneband“ auftritt, und daß sich gleichzeitig im Ultraviolett das Chloranilband verflacht. Das hohe an Farbstoff erinnernde Absorptionsvermögen konzentrierter Chinhydrone spricht nach dem Vf. für die Farbstofftheorie von Pfeiffer. Das optische Verhalten gibt zwischen Chinhydrone und merichinoiden Salzen einen Unterschied nicht zu erkennen.

A. Hantzsch⁴⁴⁾ beschreibt Versuche zur Aufklärung merichinoider Salze, ausgehend von Beobachtungen an den grünen Salzen des Methylphenazoniums, welche man als Additionsprodukte eines Methylphenazoniumsalzes an sein eigenes Dihydroderivat auffaßt. Merichinoide Salze sind aber möglicherweise überhaupt keine solchen chinhydrontypigen Additionsprodukte, sondern einheitliche monomolare Stoffe mit einem ungesättigten Stickstoff- oder Schwefelatom nach Art der Formeln:



merichinoides Phenazoniumsalz

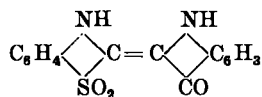


merichinoides Thianthroniumsalz

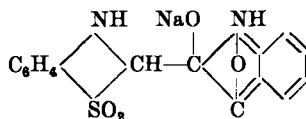
Zur Begründung dieser Ansicht ist anzuführen, daß das Absorptionsspektrum beim Übergang des Chinons in Chinhydrone einfacher, beim Übergang der gelben Phenazoniumsalze in die grünen jedoch verwickelter wird.

D. B. Meek und E. R. Watson⁴⁵⁾ untersuchen die Absorptionsspektren von Polyoxyanthraquinonen und bestätigen den von H. Kauffmann⁴⁶⁾ aufgestellten Verteilungssatz der Auxochrome, der für alle Farbstoffgruppen zu gelten scheint und mit der Umlagerungshypothese von Hantzsch nicht zu vereinigen ist. Die Absorptionsspektren der Polyoxyanthraquinone bestehen aus zwei Bändern $\lambda = 500 \mu\mu$ und $\lambda = 700 \mu\mu$, die durch Vermehrung der Auxochrome nach längeren Wellen verschoben werden können. Entsprechend dem Verteilungssatz steigert sich die Intensität des Bandes $\lambda = 700 \mu\mu$, wenn die Hydroxyle in o- oder p-Stellung zueinander stehen, namentlich wenn dies für beide Kerne zutrifft. A. Tschitschibabin und B. Rasorenov⁴⁷⁾ beschreiben das Aminodinitropyridin als gelbe Substanz und zeigen damit, daß die chromophore Nitrogruppe und die auxochrome Aminogruppe ebenso wie am Benzolkern so auch am Pyridinring farbstoffverstärkend zusammenwirken.

Bei seinen Versuchen über heterocyclische aromatische Sulfone hat M. Claasz⁴⁸⁾ Tatsachen beobachtet, die ihm berufen scheinen, die Ansichten über den Chromophor des Indigos von Grund aus zu ändern. Durch Kupplung von Isatinchlorid mit Sulfurylindoxyl gewann er den Sulfurylindigo von der Formel:

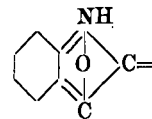


der nur ziegelrot ist, aber mit Alkali ein tiefblaues, in Ton und Farbstärke dem Indigo äußerst ähnliches Salz bildet. Der Vf. schreibt diesem Salze die Konstitution



zu, nimmt also an, daß darin die für den Indigo als charakteristisch angesehene zentrale Doppelbindung fehle, und daß die chinoiden Struktur des rechts angezeichneten Benzolrings die wahre Ursache für die Farbstoffnatur des Indigos sei. Die Chromophore der Indigo-

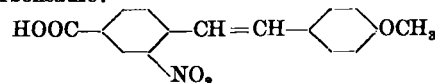
farbstoffe seien ein oder zwei Benzolringe, wobei die Farbe dieser Chromophore:



sich nach dem Auxochrom richte und z. B. rot werde, wenn NH durch S ersetzt ist. Der Vf. teilt, ausgehend von dieser Auffassung, eine Anzahl von farbigen Stoffen in echte Indigoide, welche den eben genannten Chromophor enthalten sollen, und in Pseudindigoide ein, welche ihre bedeutend geminderte Farbe dem System $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ verdanken. — Im Hinblick auf die weittragende Bedeutung, welche einer solchen Auffassung zukommen könnte, möchte der Referent sich nicht versagen, hierzu kurz Stellung zu nehmen. Einerseits ist zu betonen, daß die Salzbildung des Sulfurylindigos noch nicht so weit aufgeklärt ist, als daß sie sich zu zuverlässigen Schlüssen jetzt schon eignete. Andererseits ist zu bemerken, daß man auch im Indigogebiet die wohlbekannten Erfahrungen über die Wirksamkeit der Auxochrome und über die Konjugation von Chromophoren in vollem Maße anzuwenden hat und keineswegs achtlos an ihnen vorbeigehen darf. Weder unsere früheren Kenntnisse auf dem Indigogebiete noch die gewiß sehr wertvollen experimentellen Beiträge des Vf. verstoßen bei genauerer Sichtung gegen diese Erfahrungen, und so liegt gegenwärtig durchaus keine Veranlassung vor, an der Strukturformel des Indigos irgendwie zu zweifeln. Beigefügt sei, daß auch G. Heller⁴⁹⁾ sich gegen die neue Indigoformel von Claasz wendet. Auch er äußert Bedenken an der Formulierung des Salzes des Sulfurylindigos und betont mit vollem Recht, daß die Ansicht, Farbstoffe verdankten ihre Farbe und ihren Charakter lediglich chinoiden Bindungen, keineswegs richtig ist.

Chromoisomerie.

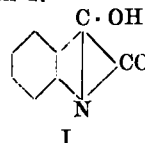
P. Pfeiffer⁵⁰⁾ ist in gemeinsam mit J. Klinkert und A. v. Pollitzer ausgeführten Arbeiten Tatsachen begegnet, die sich auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie bewegen und sich auf das Auftreten verschiedenfarbener Formen bei Nitromethoxystilbenen beziehen. Die Umwandlungen der Formen ließen sich an der 2-Nitro-4-methoxystilben-4-carbonsäure:



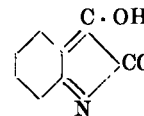
und deren Pyridinsalz, das wie die Säure in verschiedenfarbenen Kristallen gewonnen werden kann, genauer verfolgen. Zur gelben Säure gehört das orangefarbene Pyridinsalz und zur orangefarbenen Säure das gelbe Pyridinsalz. Obwohl die verschiedenfarbigen Formen in Lösung keinen Unterschied mehr zeigen, und daher als Polymorphe zu erklären wären, spricht die völlige Umkehrbarkeit der Farbwandlungen bei der Wiederausscheidung der Säuren aus ihren Pyridinsalzen mit Salzsäure eigentlich für eine chemische Isomerie. Diese Übergänge zwischen Polymorphie und Isomerie sind an Anlehnung an Schaum als Fälle von Kryptoisomerie zu benennen. Zur Erklärung reichen weder unsere Struktur-, noch unsere Stereoformeln aus, da sowohl eine gewöhnliche Äthylenstereoisomerie als auch in Betracht des Fehlens leicht verschiebbarer Atome eine Strukturisomerie ausgeschlossen ist.

A. S. Wheeler und V. C. Edwards⁵¹⁾ geben an, daß durch Reduktion aus Naphthazarin herstellbare 1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin in zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten zu haben. Die gelbe Form sei die Tetraoxyverbindung und die rote die zu einem tautomeren 1,4-Keton umgelagerte Substanz.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf N-Isatinsilber in feuchtem Benzol erhielt G. Heller⁵²⁾ ein neues Isomeres des Isatins, welches er Isatol nennt, und welchem er die Konstitution I:



I



II

⁴⁹⁾ Ber. 49, 2766 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 210.

⁵⁰⁾ Ber. 49, 2426 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 67.

⁵¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 38, 387 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 937.

⁵²⁾ Angew. Chem. 29, I, 415 [1916] und Ber. 49, 2757 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 210.

⁴³⁾ Ber. 49, 2050 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 900.

⁴⁴⁾ Ber. 49, 511 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 846.

⁴⁵⁾ J. Chem. Soc. 109, 544 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 659.

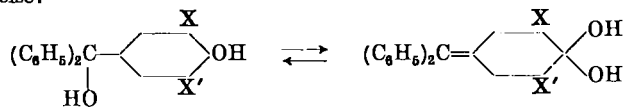
⁴⁶⁾ Kauffmann und Frank, Ber. 39, 2722 [1906].

⁴⁷⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1286 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 15.

⁴⁸⁾ Ber. 49, 614, 2079 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 746; II, 417.

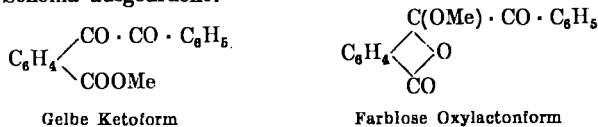
zuschreibt. Die Substanz bildet rote Prismen und wandelt sich auch beim Schmelzen nicht in Isatin um. Ruhe mann hatte den violetten oder blauen Alkalisalzen des Isatins die o-chinoide Formel II unterlegt, welche nichts anderes ist als die chinoid aufgefaßte Struktur des Isatols. Mit dem Nachweis, daß das Isatol eine gesonderte Existenz hat, wird diese Deutung der Isatinsalze hinfällig, und man muß annehmen, daß das Metall in ihnen am Stickstoff haftet. Der Vf. verallgemeinert diese Schlußfolgerung und spricht aus, daß man als Grund starker Farbvertiefungen bei der Salzbildung nicht nur konstitutive Veränderungen und Komplexbildung, sondern auch Entstehung von Stickstoff- oder sogar von Kohlenstoff-Metallverbindungen in Erwägung zu ziehen hat.

M. G o m b e r g und N. E. v a n S t o n e⁵³⁾ bringen weitere Beiträge zur Tautomerie der Triarylcannabinole. Sie befassen sich mit substituierten p-Oxytriphenylcarbinolen, die sie in einer farblosen und in einer farbigen Form zu fassen vermochten. Sie sehen darin eine Bestätigung der Chinocarboniumtheorie und formulieren die farblose benzoide und die gefärbte chinoid Form in folgender Weise:



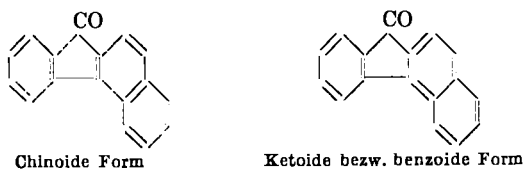
X und X' bedeuten die Substituenten CH₃, OCH₃, Br oder Cl.

A. H a n t z s c h und A. S c h w i e t e⁵⁴⁾ befassen sich mit der Chromoisomerie der Benzil-o-carbonsäure und ihrer Derivate und legen dar, daß die gelben Produkte Ketoformen, die farblosen dagegen Oxylactonformen sind. Die Isomerie ist durch das Schema ausgedrückt:



Bei der Benzil-o-dicarbonsäure lassen sich sowohl die gelben echten als auch die farblosen Lactonester gewinnen.

A. S c h a a r s c h m i d t⁵⁵⁾ hat beobachtet, daß das 3,4-Benzofluoren in zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten werden kann, in einer labilen gelben in Nadeln krystallisierenden und in einer stabilen, in deren Krystallen auftretenden orangefarbenen Form, die er folgendermaßen deutet:



Er hält die Bindungsverschiebungen, welche in denjenigen Benzolring, der dem Naphthalinskelett und dem Fluorennonmolekül gemeinsam ist, eingezeichnet sind, ausreichend zur Erklärung der Farbenunterschiede. In einer Arbeit mit N. I r i n e u führt er die abweichenden Färbungen von Derivaten des Allochrysoketons auf die gleiche Ursache zurück. P. P f e i f f e r⁵⁶⁾ bestätigt, daß das 3,4-Benzofluoren in einer gelben und einer orangefarbenen Form auftritt.

S t. O p o l s k i⁵⁷⁾ und T. Z w i s l o c k i haben dunkelviolette Kalium- und Natriumsalze des o-Nitrophenylsäureäthylesters und dunkelbraune Alkalisalze des isomeren p-Esters hergestellt. Sie nehmen an, daß sich in diesen intensiv farbigen Salzen nicht das Carbonyl, sondern die Nitrogruppe bei der Salzbildung betätigt, wodurch man zu der Formel C₂H₅OOCC₆H₄:NO₂Me gelange. Zusammen mit Z. K o w a l s k i und J. P i l e w s k i hat S t. O p o l s k i aus o- und m-Nitrophenylacetonitril, ebenso leicht wie aus dem p-Isomeren, violette Kalium-, Natrium- und Silbersalze gewonnen. Die Silbersalze gehen beim Erwärmen mit einem Überschuß von Methyljodid in violette Ester über, die sich bemerkenswerterweise beim Metaderivat am leichtesten in festem Zustand isolieren lassen. Die Vff. sprechen die Ansicht aus, daß alle diese Stoffe chinoid seien, und daß entgegen anderen Meinungen demnach der meta-chinoide Zustand existenzfähig sei.

⁵³⁾ J. Am. Chem. Soc. **38**, 1577 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 1016.

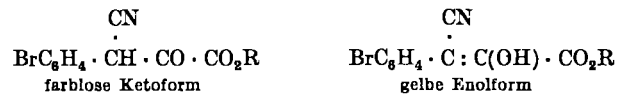
⁵⁴⁾ Ber. **49**, 213 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 293.

⁵⁵⁾ Ber. **49**, 1444, 1451 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 323, 324.

⁵⁶⁾ Ber. **49**, 2425 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 74.

⁵⁷⁾ Ber. **49**, 1606, 2276 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 902.

Gemeinsam mit L. C z a p o r o w s k i und J. Z a c h a r s k i beobachtete S t. O p o l s k i⁵⁸⁾ eine gelbe und eine farblose Form bei den Äthylestern der p- und o-Bromphenylcyanbrenztraubensäure. Die Existenz der beiden Formen beruht auf einer einfachen Keto-Enoldesmotropie, welcher durch die Formeln

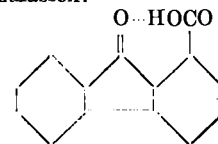


Rechnung getragen wird. H. C. B r i l l⁵⁹⁾ hat den Succinylbernsteinsäureester, den p-Dioxy- und den p-Diaminoterephthalsäureester sowie einige andere nahestehenden Verbindungen spektrographisch untersucht. Er nimmt Gleichgewichte mit Partialvalenzen an und schließt aus der Titration mit Brom, daß der p-Dioxyterephthalsäureester in alkoholischer Lösung 90% Ketoform und 10% Enolform enthalte.

F. K e h r m a n n und A. D a n e c k i⁶⁰⁾ bringen Versuche zur Aufklärung der Chromoisomerie der Salze des 9-Phenylacridins. Sie haben die Base sorgfältigster Reinigung unterzogen und gefunden, daß nun die Chromoisomerie ausbleibt. Sie sehen sich in dem Verdachte bestärkt, daß vielleicht noch weitere Fälle von Chromoisomerie in die Kategorie der ungenauen Beobachtungen gehören.

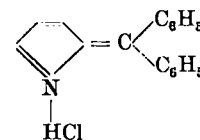
Halochromie.

Eine Erklärung der Tatsache, daß die Fluorennon- und Allochrysoketon-l-carbonsäuren rot, deren Salze und Ester dagegen gelb bis orangegelb sind, wird von A. H a n t z s c h⁶¹⁾ mit Hilfe der O x o n i u m t h e o r i e entwickelt. Zum Unterschied von den Salzen und Estern sind die freien Säuren als innere Oxoniumsalze von nachstehender Formel aufzufassen:



sie werden in Analogie mit Fluorennonnitrat durch indifferente Lösungsmittel aufgespalten, welche daher die gelbe Farbe und die Absorption des wahren Ketons aufweisen. Lösungsmittel von saurem Charakter hingegen geben ihrerseits ein Oxoniumsalz und bewirken daher starke Farbvertiefungen.

W. T s c h e l i n z e w, B. T r o n o w und A. T e r e n t j e w⁶²⁾ haben durch Kondensation von Benzophenon mit Pyrrol ein dunkelrotes, amorphes Pulver gewonnen, das sie als P y r r y l d i p h e n y l c a r b i n o l ansprechen. Die Substanz verwandelt sich mit Säuren in einen rohen Farbstoff, der zu einer Leukoverbindung reduzierbar ist, und der folgende Konstitution habe:



P. P f e i f f e r⁶³⁾ versucht eine Theorie der Farbe von Molekülverbindungen aufzubauen, indem er die Farbe auf die nur einseitige Absättigung von Lückenbindungen zurückführt. Die Chinhydrone werden als Amino- oder Hydroxylderivate der „Kohlenwasserstoffchinhydrone“, d. h. von Verbindungen der Chinone mit Kohlenwasserstoffen aufgefaßt, wobei in diesen Verbindungen sich je eine Nebenvalenz des Carbonylsauerstoffs der chinoiden Komponente gegen je eine Nebenvalenz eines ungesättigten Kohlenstoffatoms der benzoide(n) Komponente absättigt. Eine ähnliche Erklärung wird für die Molekülverbindungen der Nitrokörper aufgestellt, deren Farbe damit zusammenhänge, daß mit den Sauerstoffatomen der NO₂-Gruppe die Nebenvalenzen der ungesättigten Kohlenstoffatome der anderen Komponente in Wechselwirkung treten. Der Vf. geht auf die Halochromieverbindungen der Nitrokörper ein, doch ist die Angabe, daß diese bisher übersehen worden seien, nicht zutreffend, denn schon im Jahre 1903 hat der Referent mit A. B e i s s -

⁵⁸⁾ Ber. **49**, 2282 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 903.

⁵⁹⁾ Philipp. J. [A] **11**, 59 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 168.

⁶⁰⁾ Ber. **49**, 1338 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 230.

⁶¹⁾ Ber. **49**, 226 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 338.

⁶²⁾ J. russ.-phys.-chem. **47**, 1211 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 1247.

⁶³⁾ Liebigs Ann. **412**, 253 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 189.

wenger⁶⁴⁾ über dieses Thema gearbeitet. Die Halochromieverbindungen der Ketone mit Perchlorsäure sind ähnlich jenen mit Zinnchlorid, also nach der Formel $RR'CO \dots HClO_4$ aufzufassen. Die Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone und verwandter Verbindungen zeigen ähnliche Verhältnisse wie die Triphenylmethanfarbstoffe und legen die Annahme einer intramolekularen Nebenvalenzsättigung mit chinhydronartiger Konstitution nahe.

W. Is'mailski⁶⁵⁾ dehnt seine früheren Betrachtungen auf die Säureadditionsprodukte der Azomethine aus und stellt diese „Azomethiniumverbindungen“ den Carboniumsalzen an die Seite. Diese Produkte können in chromoisomeren und chromotropen Formen auftreten, wobei sich zeigt, daß Temperatur und Lösungsmittel einen großen Einfluß ausüben, und daß die Farbe in hohem Maße vom Anion abhängig ist. Der Vf. deutet diese Chromoisomerie ähnlich wie die der Triphenylcarbinolsalze, d. h. auf der Unterlage der Teilbarkeit der Valenz. Das Anion zersplittet seine Valenz gegen das p-ständige Kohlenstoffatom des Ringes, gegen das Kohlenstoffatom der Carbingruppe und gegen die aus letzterer durch Wasserstoffaddition entstandenen, alkylierten Aminogruppen.

Valenzelektronen.

Ausgehend von der Vorstellung, daß Helium und Wasserstoff Komponenten der schwereren Atome seien, entwickelt K. Fajans⁶⁶⁾ eine Theorie der Atomstruktur, nach welcher die Fähigkeit zur Abspaltung von Valenzelektronen nicht dem ganzen Atom als solchem, sondern nur den es zusammensetzenden Wasserstoff- und Heliumatomen zukommt. Um die Erhöhung der Valenz bei der Ausstrahlung eines β -Teilchens zu erklären, muß man annehmen, daß ein Heliumatom aus dem Atominnern an die Oberfläche tritt, und gleichzeitig ein Wasserstoffatom in tiefere Schichten versinkt. F. Krüger⁶⁷⁾ bespricht die aus dem Bohrschen Atommodell hervorgegangene Vorstellung, daß Elektronen in festen Bahnen die Moleküle umkreisen. Solche Kreisel-moleküle vollführen unter dem Einfluß der Molekularstöße keine Rotationen, sondern nur Präzessionsschwingungen, die bei der spezifischen Wärme und den ultraroten Absorptionsbanden vieles erklären können.

M. Kosse⁶⁸⁾ schließt aus den Röntgenstrahlenspektren, daß die Elemente als eine kontinuierliche Reihe gleichartig gebauter Gebilde aufzufassen sind. Er entwickelt unter der Voraussetzung, daß die Valenzbetätigung in polaren Verbindungen völlig als Elektrovalenz anzunehmen sei, und die Ladung der Atome deren Hauptvalenz entspreche, Bilder des molekularen Aufbaus anorganischer Komplexe. Hierbei werden die Atome als glatte Kugeln idealisiert und die elektrischen Ladungen in den Mittelpunkt verlegt.

C. Benedicks⁶⁹⁾ behandelt die Elektronentheorie des metallischen Zustandes und legt dar, daß die Kontaktelektronenhypothese mehr leistet als die gaskinetische Theorie der Elektronen. Nach dieser Hypothese wird auf die Voraussetzung gaskinetischer freier Elektronen in Metallen verzichtet und angenommen, daß bei den dauernd stattfindenden Zusammenstößen die Elektronen von Atom zu Nachbaratom übergehen. F. v. Hauer⁷⁰⁾ prüft die Annahme, daß in Metallen die Energie eines Elektrons durch die gleiche Formel wie die Energie eines Planckschen Resonators ausdrückbar sei, an der elektrischen Leitfähigkeit und Elektronenemission der Metalle. Als wichtiges Ergebnis findet sich, daß die Zahl der freien Elektronen klein ist gegen die Zahl der Atome.

A. Heydweiller und O. Grube⁷¹⁾ wenden die Drude'sche Elektronentheorie auf die sichtbare und ultraviolette Dispersion von Ionenlösungen an und gelangen zur Annahme zweier Elektronenarten für die ungefärbten Salze. Die eine Art sind die lose am Anion haftenden, in kleinerer, der Valenz entsprechender Zahl vorhandener Valenzelektronen, die andere wird durch eine größere

Anzahl fester gebundener Elektronen am Anion und Kation gebildet. Die Schwingungszahlen der Valenzelektronen verschiedener Anionen nehmen in der Reihenfolge SO_4 , ClO_3 , Cl , C_2H_3O , CNS ab und hängen von der Natur des Kations, falls dieses nicht sehr schwer ist, kaum ab. [A. 72.]

Die Kali- und Stickstofffrage in den Vereinigten Staaten.

Von HENRY P. TALBOT.

Aus „The Chemical News“ 115, 69—72 und 79—81 vom 9. und 16./2. 1917.

Vorbemerkung des Übersetzers: Unter dem Titel „Chemie und Bereitschaft“ hat Henry P. Talbot vor dem Tuesday Club zu Newton im Jahre 1916 einen eingehenden Vortrag gehalten, in dem der amerikanische Chemiker natürlich außerordentlich verherrlicht wird und in dem eingangs besonders darauf aufmerksam gemacht wird, daß das amerikanische Publikum im Kriege sich allmählich der Bedeutung der Chemie und der Chemiker bewußt geworden sei. Der Vf. betont auch, daß der gegenwärtige Krieg als ein Krieg der Chemiker aufgefaßt werden müsse, und er zitiert die Äußerung des Engländers Martin, wonach die englischen Chemiker glauben, daß, wenn die Regierung vor Jahren auf sie gehört haben würde, die Deutschen schon zu Beginn des Krieges geschlagen worden wären, und daß Tausende von Menschenleben hätten gerettet werden können. Ferner fügt er auch der Ansicht von Martin zustimmend an, daß im Herbst 1914 Deutschland vor einer vernichtenden Niederlage bewahrt wurde, weil es Verstand genug besaß, um seine Chemiker zu eifriger Tätigkeit zu ermuntern.

Talbot geht dann weiter auf die Frage der künstlichen Düngemittel ein und betont die Notwendigkeit einer intensiven Landwirtschaft für Amerika, wozu die löslichen Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors und des Kalis unbedingt erforderlich seien. Bezüglich des Phosphors ist ja Amerika in einer besonders günstigen Lage, und eine Phosphatfrage gibt es dort natürlich nicht. Anders liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der Kalisalze und der Stickstoffverbindungen.

Die Lage auf dem Kalimarkte.

Die Kalifrage erscheint für Amerika von außerordentlich großer Bedeutung. Unter normalen Verhältnissen verbrauchen die Vereinigten Staaten für etwa 12 Millionen Dollars Kalisalze im Jahre. Das ist zwar wenig im Verhältnis zu anderen Waren, aber die Bedeutung der Salze ist trotzdem sehr groß. Der Anbau von Zuckerrüben, Tabak und Gemüse erfordert in Amerika große Mengen an Kalisalzen, und fast sämtliche Pflanzen bedürfen überhaupt einer Kalisalzzufuhr. In der Glasindustrie, in der Seifen- und der Zündholzindustrie finden Kalisalze in kleineren Mengen Verwendung, und auch bei der Herstellung gewisser Sprengstoffe braucht man Kaliumverbindungen, obwohl man über den Umfang des Bedarfes nicht genau Bescheid weiß.

Abgesehen von den beschränkten Lagern an Kalisalpeter in Indien und Persien erfolgt die Versorgung der Welt mit Kalisalzen durch die Staßfurter Lager in Deutschland und die weniger bekannten aber wichtigen Lagerstätten im Elsaß. In den Jahren 1909—1910 entstand ein Streit zwischen den amerikanischen Kalisalzipporteuren, dem deutschen Kalisyndikat, einem Verkaufskartell, das unter der Aufsicht des Reiches steht, und einigen unabhängigen Produzenten. Dieser Streit führte schließlich auch zu diplomatischen Verhandlungen zwischen den Regierungen. Hierdurch wurde in Amerika die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Frage gelenkt, daß es sehr wünschenswert sei, die eigenen Kalisalzquellen der Vereinigten Staaten zur Entwicklung zu bringen, und die gegenwärtige Lage weist ja auf die Notwendigkeit dieser Bestrebungen ganz besonders hin. Es ist schwer, im einzelnen zu übersehen, wie viele Kalisalze sich noch in den Händen der Düngemittelfabrikanten und Händler befinden. Aber im Vergleich zu dem dringenden Bedarf kann es jedoch nur sehr wenig sein. Amerikanische Kaufleute sind bis nach Borneo gegangen, um neue Kalisalzmengen nach Möglichkeit zu erhalten. Deutschland dürfte während des Krieges wahrscheinlich seine Kalisalzlieferung nicht freigeben, und selbst nach seiner Beendigung dürfte der Preis erheblich erhöht werden, da diese Salze zu den deutschen Naturschätzen gehören, auf die man nach Möglichkeit einen Teil der Kriegslasten wird abwälzen wollen. In dieser Beziehung erscheint die Frage, wem schließlich das Elsaß zufallen werde, von einem

⁶⁴⁾ Ber. 36, 561 [1903].

⁶⁵⁾ J. russ.-phys.-chem. Ges. 47, 1626 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 251.

⁶⁶⁾ Verh. Deutsch. Phys. Ges. 15, 240 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1007.

⁶⁷⁾ Ann. d. Phys. [4] 50, 346 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 443.

⁶⁸⁾ Ann. d. Phys. [4] 49, 229 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 819.

⁶⁹⁾ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 13, 351 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 301.

⁷⁰⁾ Ann. d. Phys. [4] 51, 189 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 866.

⁷¹⁾ Ann. d. Phys. [4] 49, 653 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1.