

Die Tabelle für 1928 weist gegenüber der vorjährigen auch insofern eine Veränderung auf, als bei einigen Atomgewichtszahlen, die mehr oder minder direkt auf die mit einer Unsicherheit von  $1/10000$  behaftete Silberbasis  $Ag = 107.880$  bezogen werden, auch die zweite Dezimale als Subindex angegeben wird, nachdem durch die neuen, im vorliegenden Bericht besprochenen Untersuchungen über das Atomgewicht des Silbers der in der Tabelle aufgeführte Silberwert sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen chemischen Elemente, soweit bisher bekannt.

Ord.- nungs- zahl	Symbol	Element	Prak- tisches At.-Gew.	Anz. der Atom- arten	Einzel-Atomgew. *)
1	H	Wasserstoff	1,008	1	1,008
2	He	Helium	4,00	1	4
3	Li	Lithium	6,94	2	6b, 7a
4	Be	Beryllium	9,02	1	9
5	B	Bor	10,82	2	10b, 11a
6	C	Kohlenstoff	12,00	1	12
7	N	Stickstoff	14,008	1	14
8	O	Sauerstoff	16,000	1	16
9	F	Fluor	19,00	1	19
10	Ne	Neon	20,2	2(3)	20a, (21), 22b
11	Na	Natrium	22,997	1	23
12	Mg	Magnesium	24,32	3	24a, 25b, 26c
13	Al	Aluminium	26,97	1	27
14	Si	Silicium	28,06	3	28a, 29b, 30c
15	P	Phosphor	31,04	1	31
16	S	Schwefel	32,07	3	32a, 33c, 34b
17	Cl	Chlor	35,45	2	35a, 37b
18	Ar	Argon	39,94	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39,104	2	39a, 41b
20	Ca	Calcium	40,07	2	40a, 44b
21	Sc	Scandium	45,10	1	45
22	Ti	Titan	47,90	1(2)	48 (50)
23	V	Vanadium	51,0	1	51
24	Cr	Chrom	52,01	1	52
25	Mn	Mangan	54,93	1	55
26	Fe	Eisen	55,84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58,97	1	59
28	Ni	Nickel	58,88	2	58a, 60b
29	Cu	Kupfer	63,57	2	63a, 65b
30	Zn	Zink	65,38	4	64a, 66b, 68c, 70d

### Fortsetzung der Isotopen-Tabelle.

Ord- nungs- zahl	Symbol	Element	Prak- tisches At.-Gew.	Anz. der Atom- arten	Einzel-Atomgew. *)
31	Ga	Gallium	69,72	2	69a, 71b,
32	Ge	Germanium	72,60	3	70c, 72b, 74a
33	As	Arsen	74,96	1	75
34	Se	Selen	79,2	6	74f, 76c, 77e, 78b, 80a, 82d
35	Br	Brom	79,91 <sub>6</sub>	2	79a, 81b
36	Kr	Krypton	82,9	6	78f, 80e, 82c, 83d, 84a, 86b
37	Rb	Rubidium	85,4 <sub>5</sub>	2	85a, 87b
38	Sr	Strontium	87,6 <sub>3</sub>	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium	88,9 <sub>3</sub>	1	89
40	Zr	Zirkonium	91,2 <sub>5</sub>	3(4)	90a, 92c, 94b, (96)
47	Ag	Silber	107,88 <sub>0</sub>	2	107a, 109b
48	Cd	Cadmium	112,4 <sub>0</sub>	6	110c, 111e, 112b, 113d, 114a, 116f
49	In	Indium	114,8	1	115
50	Sn	Zinn	118,7 <sub>0</sub>	11	112, 114, 115, 116c, 117f, 118b, 119e, 120a, 121h, 122g, 124d
51	Sb	Antimon	121,7 <sub>6</sub>	2	121a, 123b
52	Te	Tellur	127,5	3	126b, 128a, 130a
53	J	Jod	126,9 <sub>2</sub>	1	127
54	X	Xenon	130,2	9	124, 126, 128, 129a, 130, 131c, 132b, 134d, 136e
55	Cs	Caesium	132,8 <sub>1</sub>	1	133
56	Ba	Barium	137,3 <sub>7</sub>	1(2)	(136), 138
57	La	Lanthan	138,9 <sub>0</sub>	1	139
58	Ce	Cerium	140,2	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym	140,9 <sub>2</sub>	1	141
60	Nd	Neodym	144,2 <sub>7</sub>	3(4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quecksilber	200,6 <sub>1</sub>	7	196g, 198d, 199c, 200b, 201e, 202a, 204f
82	Pb	Blei	207,2 <sub>0</sub>	3(4)	206b, 207c, 208a, (209)
83	Bi	Wismut	209,0 <sub>0</sub>	1	209

\*) Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Mischelement an (a = stärkste, b = schwächere Komponente usw.). Die eingeklammerten Zahlen sind zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind.

### Versammlungsberichte.

#### Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten gemeinsam mit dem Hannoverschen Bezirksverein Deutscher Chemiker.

Hannover, den 2.—4. Dezember 1927.

Prof. Dr. Skita begrüßte im Namen der Hannoverschen Kollegen die Teilnehmer, insbesondere die Gäste aus Holland. Den Vorsitz führten der Reihe nach Prof. Dr. Schenck, Münster, Prof. Dr. Diels, Kiel, Prof. Dr. Skita, Hannover, Prof. Dr. v. Braun, Frankfurt a. M., und Dr. Katz, Amsterdam.

Prof. Dr. C. Neuberg, Dahlem: „Die biochemische Bedeutung der Cannizzaro'schen Reaktion.“

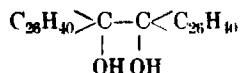
Es sind 75 Jahre her, seitdem Cannizzaro die seinen Namen tragende Reaktion gefunden hat, welche seit dieser Zeit nicht aufgehört hat, das Interesse der Chemiker zu erregen. Vortr. hat mit seinen Mitarbeitern die Reaktion bei höheren und niedrigeren Pflanzenzellen und namentlich bei den Vergärungsvorgängen verfolgt und konnte bei einer Reihe von Pflanzen-enzymen die Umlagerungsfähigkeit leicht nachweisen, so unter anderem bei Essigbakterien, Colibakterien, Sojabohnen, Tabaksamen usw. Es ist gelungen, bei der Oxydation des Methylalkohols zu Essigsäure den intermediär entstehenden Aldehyd abzufangen. Vom Aldehyd führen zwei Wege zur Essigsäure, die direkte Oxydation und die Dismutation. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Essigsäurebakterien die Fähigkeit besitzen, die Dismutation hervorzubringen. Es wurde nachgewiesen, daß der Vorgang der Essiggärung ein zweiphasiger

Prozeß ist: in der ersten Phase entsteht Aldehyd, in der zweiten Phase wird dieser in Alkohol und Essigsäure umgewandelt. Die Arbeit wird demnächst ausführlich veröffentlicht werden.

Dr. P. Borgeaud, Göttingen: „Photooxydation und Photodehydrierung des Ergosterins.“

Der Vortr. berichtet über Arbeiten, die von ihm gemeinsam mit Prof. Dr. A. Windaus und Dr. J. Brunken ausgeführt wurden. Die Wirkung des sichtbaren Lichtes auf das antirachitische Provitamin Ergosterin  $C_{27}H_{44}O$ , bei Gegenwart von verschiedenen Sensibilisatoren wurde untersucht. Dabei entstehen zwei grundsätzlich verschiedene Stoffe, je nachdem ob die Luft Zutritt hat oder nicht. Die beiden Reaktionsprodukte zeigen leider an sich keine antirachitischen Eigenschaften. I. Photo-oxydation. Aus einer mit Luft und Sauerstoff gesättigten alkoholischen Lösung von Ergosterin mit Zusatz von  $1/1000$  des Ergosteringewichtes an Eosin, Erythrosin, Haematoxylin oder Methylenblau (Fuchsin wurde unwirksam gefunden), die mit Sonnen- oder Glühlampenlicht bestrahlt wird, entsteht ein Peroxyd  $C_{27}H_{44}O_2$ . Das Acetat dieses Stoffes,  $C_{29}H_{44}O_4$ , ist auch durch Photooxydation des Ergostylacetates  $C_{27}H_{44}O_3$ , zu erhalten. Das Ergosterinperoxyd ist unbestrahlt wie ultraviolet bestrahlt gegen Rattenrachitis unwirksam. Durch gelinde Reduktion des Peroxydes mit Natrium-Alkohol bekommt man Ergosterin zurück, das gegen Rattenrachitis durch ultraviolette Bestrahlung hochaktivierbar ist; damit ist der Einwand widerlegt, daß die Heilwirkung des bestrahlten Ergosterins auf einer Verunreinigung beruhe. Energische Reduktion mit Natrium-Alkohol liefert ein Dihydroergosterin, das unter gleichen Bedingungen aus Ergosterin zu erhalten ist. Dihydroergosterin nimmt bei der kata-

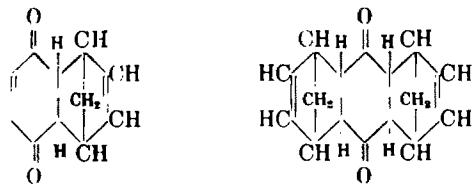
lytischen Hydrierung 2 Mol. H<sub>2</sub> auf und geht in das Ergostanol von Reinert über. II. Photo-dehydrierung. Wird bei der Bestrahlung des Ergosterins mit Sensibilisatorenzusatz die Luft ausgeschlossen, so wird der Farbstoff gebleicht, also verbraucht. Es bildet sich eine Leukoverbindung; aus dem Ergosterin entsteht ein schwerlöslicher Stoff, der sofort ausfällt. Dieses Reaktionsprodukt ist bimolekular, enthält 2 OH-Gruppen, die sich nicht acylieren lassen. Vermutlich wird das Ergosterin zum Keton C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O dehydriert, der Wasserstoff wird vom Farbstoff aufgenommen, das Keton kondensiert sich mit unverändertem Ergosterin zu einem Pinakon



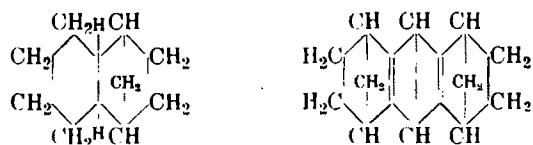
(Erythrosin und Eosin bewirken diese Dehydrierung sehr gut. Jod, Uranylacetat, Koproporphyrin-methylester, Lycopin und Chlorophyll waren in viel geringerem Maße für diese Reaktion wirksam). Durch Vakuumdestillation dieses Ergopinakons erhält man einen Alkohol, dem die Formel C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O zuzuschreiben ist. Das Acetat dieses Neoergosterins kann durch Kochen des Ergopinakons mit Zinkstaub und Eisessig erhalten werden. Die Photooxydation besitzt eine viel größere Reaktionsgeschwindigkeit als die Dehydrierung, und beide Prozesse geben eine gute Ausbeute (70–80%).

Prof. Dr. O. Diels, Kiel: „Über eine Synthese cyclischer Kohlenwasserstoffe mit Methylenbrücke.“

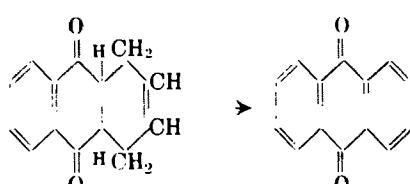
Es wurde nachgewiesen, daß die von W. Albrecht<sup>1)</sup> aus p-Chinon und Cyclopentadien gewonnenen Verbindungen, die er als „Cyclopentadien-chinon“ und „Dicyclopentadien-chinon“ bezeichnet hatte, von ihm unrichtig formuliert und als „Endomethylenverbindungen“ folgender Struktur aufzufassen sind:



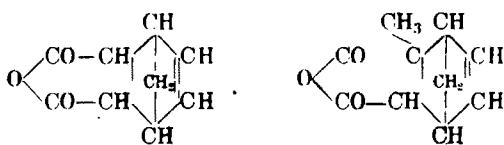
Durch entsprechend geleitete Reduktion ließen sich aus ihnen das interessante Endomethylen-dekalin und Di-(endomethylen)-oktohydro-anthracen gewinnen:



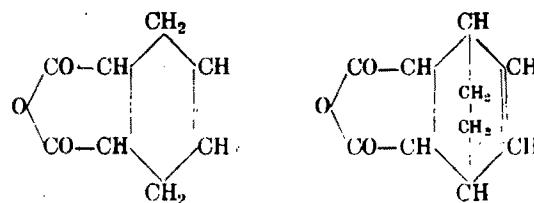
Die Richtigkeit der diesen Verbindungen zugrunde gelegten Formulierung erfolgt zunächst aus dem Reaktionsverlauf bei der Addition von Butadien an  $\alpha$ -Naphthochinon, wobei ein partiell hydriertes Anthrachinon entsteht:



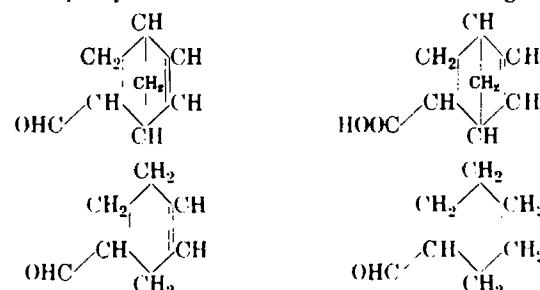
das sich leicht in Anthrachinon selbst überführen läßt. Sie ergibt sich aber vor allem auch daraus, daß die den Chinonen analog gebauten Hydride der Maleinsäure, Citracon- und Itaconsäure, aber auch die ihnen entsprechenden freien Säuren an Kohlenwasserstoffen, wie Cyclopentadien, Butadien, Dihydrobenzol, -Phellandren usw., zu stabilen, hydroaromatischen Systemen angelagert werden können. So entstehen:



<sup>1)</sup> LIEBIGS Ann. 348, 31 [1906].



Diese Stoffe lassen sich glatt zu den perhydrierten Systemen hydrieren, durch Aufnahme von Wasser in die betreffenden Dicarbonsäuren überführen usw. Es hat sich ferner gezeigt, daß sich auch ungesättigte Aldehyde und ungesättigte Säuren, wie z. B. Acrolein und Acrylsäure, glatt an die genannten Kohlenwasserstoffe anlagern. Hierbei erhält man Mono-carbonsäuren und Mono-aldehyde partiell hydriert Systeme, die sich leicht perhydrieren lassen. So wurden z. B. gewonnen:



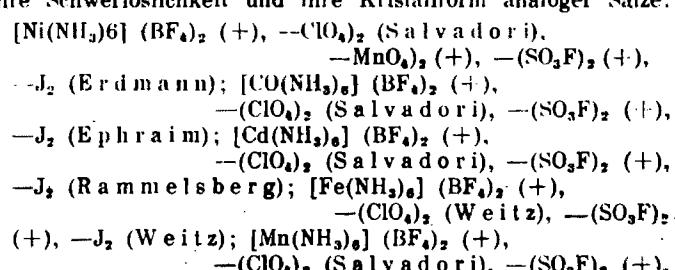
und andere Verbindungen. Auch die Anlagerung der genannten Anhydride an Pyrrol und substituierte Pyrrole scheint möglich. Die nach dem neuen Prinzipie erstaunlich glatt entstehenden hydroaromatischen Stoffe stellen für die Lösung gewisser theoretisch interessanter Fragen sehr wertvolle Ausgangsmaterialien zur Verfügung und bieten für die synthetische Gewinnung von Terpenen, Sesquiterpenen und Alkaloiden große Aussichten.

Dr. E. Ott, Münster: „Über die Grenzen von Stereochemie und chemischer Energetik.“

Die Reaktionsprodukte bei Entstehen zweier stereoisomerer Substitutionsverbindungen aus Ausgangsprodukten ohne assymetrischen Kohlenstoff sind nicht stereochemisch zu erklären, sondern es sind energetische Einflüsse für die Natur der gebildeten Reaktionsprodukte maßgebend. Vortr. zeigt dies an Beispielen der Anlagerung an Aethylen-Doppelbindungen, an der Oxydation der Maleinsäure und Fumarsäure zu Antiewinsäure und Weinsäure sowie an der Reduktion von Fumarsäure und Maleinsäure und Dimethylfumarsäure und Dimethylmaleinsäure. Bei der Reduktion der Dimethylmaleinsäure entsteht bei großer Reaktionsgeschwindigkeit die Racemform, bei kleiner Reaktionsgeschwindigkeit die stabile Antiform. Die Vorgänge deuten darauf hin, daß die Energetik das Grundgesetz ist, dem aber doch durch die stereochemische Konfiguration der Ausgangsprodukte Grenzen gesetzt sind. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die Versuche mit Dimethylstilben und die Betrachtung der Pinakonbildung.

Prof. Dr. E. Wilke-Dörfler, Stuttgart: „Über den Isomorphismus einiger Chromi-hexaharnstoffsalze.“ (Nach Versuchen von R. Pfaud.)

Vortr. hatte früher auf einer Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten eine Anzahl bereits bekannter Salze vom Typus  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6] \text{X}$ , durch von ihm mit seinen Mitarbeitern G. Balz und A. Weinhardt neu aufgefundene Verbindungen (+) ergänzt zu der folgenden Reihe, in bezug auf ihre Schwerlöslichkeit und ihre Kristallform analoger Salze:



Sie wurde als eine isomorphe Reihe angesehen. Dabei mußte ein Isomorphismus zwischen Jodiden und den Salzen der

Übrigen in der Reihe vertretenen, so gänzlich anders gebauten Anionen befremdlich erscheinen. Vortr. hat daher die Frage, ob hier wirklich Isomorphie vorliegt, nachgeprüft. Dazu wurden mit K. Niederer vom Vortr. die Gemeinschaftskristallisationen der Salzpaare  $[Ni(NH_3)_6]J_2/(BF_4)_2$ ,  $—J_2/(ClO_4)_2$ , und außerdem diejenigen Paare Nitron-Jodid-Borfluorid und -Jodid/Perchlorat studiert mit dem Ergebnis, daß jeweils der einzelne Kristall, wie sich z. T. aus mikrochemischen Reaktionen ergab, beide Anionen des Salzpaars enthielt. Im Falle des Paars Nickelhexammin-Jodid/Perchlorat wurde im Bereich der Mischungsverhältnisse in der gemeinsam kristallisierten Lösung von  $J : ClO_4 = 1 : 10$ ;  $1 : 7$ ;  $1 : 5$ ;  $1 : 3$ ;  $1 : 1$ ;  $3 : 1$  und  $5 : 1$  nachgewiesen, daß stets an der Zusammensetzung des einzelnen Kristalls sowohl  $J^-$  als auch  $ClO_4^-$ -Ion beteiligt ist, daß also die Komponenten sich nicht in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit in Wasser, sondern als Mischkristalle aus der gemeinsamen Lösung ausscheiden, und daß auch eine Mischungslücke, die auf unvollständigen Isomorphismus hingewiesen hätte, nicht vorhanden ist. — In der Art, wie Muthmann und Hofer den Isomorphismus zwischen Kalium-Permanganat und -Perchlorat nachgewiesen haben, hat Vortr. dann mit R. Pfau in einer Reihe von Chromihexaharnstoffsalzen derselben Anionen die Frage, ob der zwischen ihnen vermutete Isomorphismus in der Tat besteht, erneut geprüft an den Salzpaaren Chromi-hexaharnstoff-Perchlorat/Permanganat, -Borfluorid/Permanganat, -Perchlorat-Jodid, Fluorsulfonat-Borfluorid, Borfluorid/Jodid und Fluorsulfonat/Jodid. Es hat sich gezeigt, daß in allen Salzpaaren, also auch in denen, die als eine Komponente Jodid enthalten, Isomorphie herrscht, daß das Jod-Ion also entgegen der bisherigen experimentellen Erfahrung und im Widerspruch mit neueren theoretischen Überlegungen, unter besonderen Umständen dennoch imstande ist, mit so gänzlich verschiedenen gebauten Anionen, wie  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  in isomorpher Mischung aufzutreten. Das Besondere der hierfür maßgebenden Umstände sieht Vortr. außer im Volum des  $J^-$ -Anions auch noch ganz besonders in der Größe der hier beteiligten Kationen Nitron, Metall-Hexamin und Metall-Hexaharnstoff.

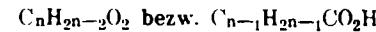
Prof. Wilhelm Biltz, Hannover: „Über die Bestimmung der Dichten von Kristallen.“

Das neue des vom Verfasser vor einiger Zeit mitgeteilten Ansatzes zur Erkundung des Volumgesetzes fester Stoffe [Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, mathem. phys. Kl. 16. Juli 1926. Vgl. ferner die Abhandl. 1—16 über Molekular- und Atomvolumina, letzte Abhandl. Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 164, 241 (1927); über organische Verbindungen Ann. 453, 259 (1927), und die neuere Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre, Abb. 45, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 166, 351 (1927)], besteht in der Forderung, die Additivität der Kristallvolumina zu prüfen unter Ausschaltung ihrer individuellen Wärmeausdehnung, also beim Nullpunkt, und in der Forderung, die Additivität auf die Nullpunktsvolumina der Bestandteile, also der Elemente selber zu beziehen, und nicht auf subtraktiv passend ermittelte Konstanten ohne selbständige physikalische Bedeutung. Da eine theoretische Verständnismöglichkeit der Ergebnisse zurzeit nur in Einzelfällen vorliegt, eine allgemeine Theorie aber fehlt, ist man zur näheren Ermittlung der Bedeutung des Faktors  $f$  in dem Volumsetze  $V_0 = \Sigma f \cdot v_0$  (mit welcher Genauigkeit wird u. U.  $f = 1$ , bzw. gleich einem rationalen Bruche? Wie hängen Abweichungen in der Konstitution der Stoffe zusammen?) auf die Erfahrung angewiesen. Es werden die in Hannover üblichen Untersuchungsverfahren geschildert im Hinblick auf stoffliche Besonderheiten: a) Stoffe mit Einschlüssen und Vakuolen; b) Hygroskopische und zersetzbare Stoffe; c) Feinverteilte Stoffe; zweitens im Hinblick auf Verwendung verschiedener Sperrmittel: Petroleum, Quecksilber, flüssiges Chlor, Luft; drittens unter Verwendung von Röntgenstrukturanalyse und schließlich die Untersuchungsverfahren bei sehr tiefen Temperaturen. Unter den Ergebnissen werden folgende Besonderheiten des Volumensatzes berührt: Einfache Additivität; homologe Reihen mit Volumenminimum; Unterschiede von Ionen- und Molekülgittern; Pseudovolumina; Gitter mit vagabundierenden Bestandteilen; Volumina verschiedener Modifikationen; Gleichräumigkeit bei Halogeniden und Oxyden; Variationen des Phosphorylvolumens in Verbindungen; Additivität bei Mono-

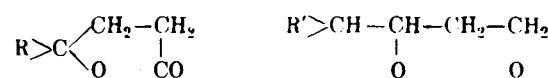
carbonsäuren; Voltmen des Hydroxylauerstoffs in organischen Säuren und anorganischen Hydroxyden; Oscillation der Raumbeanspruchung von Monocarbonsäuren.

Prof. Dr. I. v. Braun, Frankfurt a. M.: „Über die Konstitution der Naphthensäuren.“

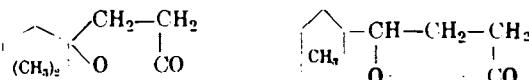
Die in fast allen Erdölarten enthaltenen Naphthensäuren von der Formel



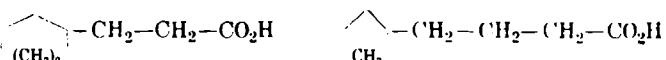
sind bestimmt Abkömlinge des Cyclohexa- oder wahrscheinlicher Cyclopentamethylen mit am Ring befindlichen offenen Alkylresten und einer im Molekül verankerten Carboxylgruppe, als deren Sitz für gewöhnlich der Polymethylenring selber angenommen wird. Die vom Vortr. kürzlich ausgearbeitete Methode, welche durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf monoalkylierte Amide von Carbonsäuren ( $R.CO.NHR'$ ) zu entscheiden gestattet, ob in seiner Säure benachbart zum Carboxyl sich die Gruppe  $—CH_2 > CH$  oder  $> C$  befindet, führte, als sie versuchsweise auf Naphthensäuren verschiedener Abstammung und verschiedener Molekulargröße angewandt wurde, zu dem überraschenden Resultat, daß in ihnen vorzugsweise die Gruppierung  $—CH_2CO_2H$  vorzuliegen scheint, d. h. daß der Sitz der Carboxylgruppe nicht der Polymethylenkern, sondern ein damit verbundener Alkylrest ist. Dieser Befund eröffnete die Aussicht, die Naphthensäuren zum Gegenstand von Abbauversuchen zu machen, wie man sie für Paraffincarbonsäuren seit langem kennt, durch diese Abbauversuche das mit  $PCl_5$  gewonnene Resultat zu stützen und gleichzeitig noch tiefer in die Frage der Konstitution der Naphthensäuren einzudringen. Als Versuchsobjekt wurde fürs erste eine Naphthensäure  $C_{10}H_{18}O_2$  ( $= C_9H_17CO_2H$ ) von mittlerer Molekulargröße gewählt, die verhältnismäßig reichlich im rumänischen Erdöl vertreten ist und vermutlich ein Isomerengemisch darstellt. Durch Umwandlung in das Amid  $C_9H_{17}CONH_2$ , Abbau zum Amin  $C_9H_{17}NH_2$ , Spaltung von dessen Benzoylverbindung mit  $PBr_3$  in Benzonitril und das Bromid  $C_9H_9Br$  und endlich dessen Hydrolyse wurde ein Alkohol  $C_9H_9OH$  erhalten, der sich als primärer Alkohol  $C_9H_{15}CH_2OH$  erwies, da er zu einer Säure  $C_9H_{15}CO_2H$ , der niederen Homologen der Ausgangssäure oxydiert werden konnte, woraus im Einklang mit dem  $PCl_5$ -Versuch sich für die letztere die Formel  $C_9H_{15}CH_2CO_2H$  ergibt. Eine weitere Aufklärung der auf die  $CH_2$ -Gruppe folgenden Teile des Moleküls ergab die  $\alpha$ -Bromierung der Säure  $C_9H_{15}CH_2CO_2H$ , Behandlung des der gebromten Säure entsprechenden Esters  $C_9H_{15}CH_2CO_2C_2H_5$  mit Diäthylamin und alkalische Verseifung des ungesättigten Esters  $C_9H_{14} = CH_2CO_2C_2H_5$ , wobei ein Gemisch einer  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten und einer  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten, mit  $H_2SO_4$  lactonisierbaren Säure entsteht. Die  $\alpha$ - $\beta$ -Säure läßt sich durch Ozon zu einer Säure  $C_9H_{13}CO_2H$  abbauen, woraus für sie die Formel  $C_9H_{13}CH = CH_2CO_2H$  und für die Ausgangssäure die Formel  $C_9H_{15}CH_2CH_2CO_2H$  folgt. Das der  $\beta$ - $\gamma$ -Säure entsprechende Laktone liefert mit  $HNO_3$ , Bernsteinsäure und ein Geinisch isomerer Säuren  $C_9H_8(CO_2H)_2$ , woraus sich für das Laktone eine der Formeln:



oder, da der Ringkomplex Zelinskys Untersuchungen zu folge höchstwahrscheinlich der Pentamethylenreihe angehört, eine der Formeln:



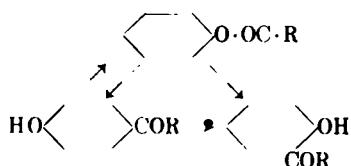
ergibt, so daß man für die Ausgangssäure schließlich zu einem der zwei folgenden Formelbildern:



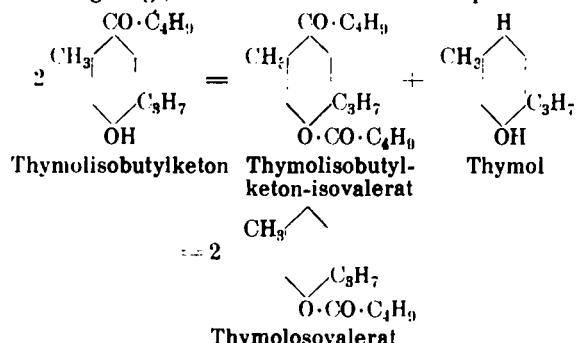
kommt, wobei die Methylgruppen wohl verschiedene Stellen im Ring besetzt halten. Die Ausdehnung dieser und ähnlicher Abbauversuche auf die lange Reihe der homologen Naphthensäuren wird zweifellos erlauben, die Einzelheiten ihres Baues restlos zu entschleiern, die Beziehungen der einzelnen Glieder zueinander klarzulegen und wohl auch der Frage der Konstitution der Erdöl-Kohlenwasserstoffe näherzutreten.

Prof. Dr. K. W. Rosenmund, Kiel (gemeinsam mit Walter Schnurr): „Acylwanderungen an Phenolen.“

Es gibt drei Möglichkeiten der Acylwanderung an Phenolen: 1. Wanderung von Phenolsauerstoff in den Kern, 2. Wanderung innerhalb des Kerns, 3. Wanderung aus dem Kern zu dem Phenolsauerstoff:



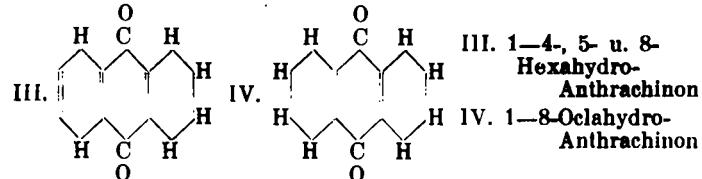
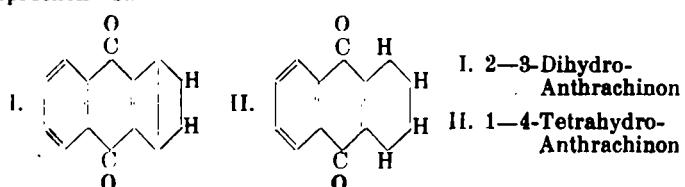
Alle drei Möglichkeiten wurden untersucht, wobei sich zahlreiche gemeinsame Züge in der Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit und Wanderungsrichtung von der Beschaffenheit des Kerns, des Acyls und von der Temperatur ergeben. Wanderung 1 erfolgt in *o*- oder *p*-Stellung, niemals in *m*-Stellung. Wanderung 2 erfolgt nur von *p*-Stellung zur *o*-Stellung. Wanderung 3 erfolgt nur von *p*-Stellung aus, wenn neben der Acylgruppe ein *o*-Substituent vorhanden ist. Es wurde einwandfrei bewiesen, daß es sich bei diesen Umlagerungen um dimolekulare Reaktionen handelt. So wurden z. B. bei nachfolgender Umlagerung die Zwischenprodukte isoliert und gezeigt, daß sich aus diesen die Endprodukte bilden:



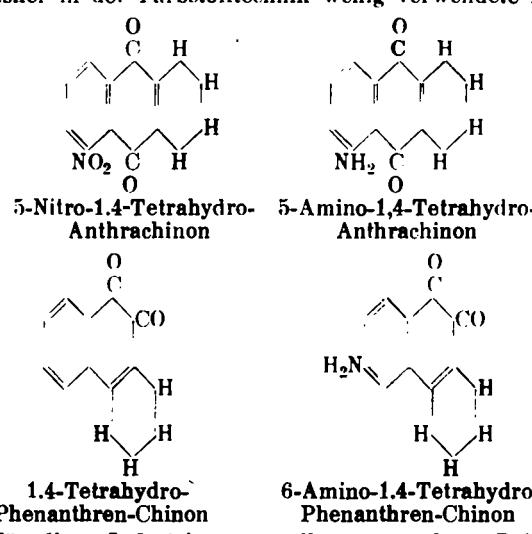
Die Umlagerung erfolgt bei Gegenwart geringer Mengen bestimmter Säuren, die Reaktion kann für Abbaureaktionen von Bedeutung sein. Umlagerung 1 ist durch Verbesserung der Methoden für Ketonsynthesen besonders geeignet, da man die Bedingungen weitgehend den Bedürfnissen anpassen und innerhalb gewisser Grenzen die Ketogruppe in bestimmte Stellungen lenken kann.

Prof. Dr. Skita, Hannover: „Über kernhydrierte Anthrachinone.“

Bei der katalytischen Platinhydrierung des Anthrachinons konnten durch wechselnde Versuchsbedingungen ein Di-, ein Tetra-, ein Hexa- und ein Octahydro-Anthrachinon dargestellt werden, indem die entsprechenden farblosen Hydrochinone zu gelben bis orangefarbenen Chinonen oxydiert wurden, so daß auf diese Weise Naphto- und Benzochinone mit aliphatischen Seitenketten gebildet wurden. Während die Konstitution des Octahydro- und Tetrahydro-Anthrachinons nach Feststellung des Chinoncharakters dieser Verbindungen von vornherein sicher stand, war dies bei dem Hexahydro- und Dihydro-Anthrachinon, von welchem je 3 theoretische Möglichkeiten denkbar sind, nicht der Fall. Es zeigte sich, daß Hexahydro-Anthrachinon bei der Acetylierung in die Diacetylverbindung des Tetrahydro-Anthrachinons übergeht, und daß die Diacetylverbindung des Tetrahydro-Anthrachinons bei der Verseifung ein Dihydro-Anthrachinon liefert. Es ist daher anzunehmen, daß bei diesen beiden Acetylierungen ein der CO-Gruppe benachbarter Wasserstoff gewandert ist und daß daher dem gelben Dihydro-Anthrachinon die Formel eines 2-3-Dihydro-Anthrachinons und dem Hexahydro-Anthrachinon die eines 1-4-5 und 8-Hexahydro-Anthrachinons zuzusprechen ist.



Nach unseren Erfahrungen ist anzunehmen, daß diese Kernhydrierung der Chinone unter Verwendung der verschiedenen Metallkatalysatoren prinzipiell gleich, d. h. unter gelindem Druck und Temperaturbedingungen verläuft. Dieser Befund steht in scheinbarem Widerspruch mit den Ergebnissen, welche bei der Nickelkatalyse des Anthrachinons von dem französischen Forscher M. Godchot wie auch kürzlich von I. v. Braun und O. Bayer erzielt wurden, von denen ersterer kernhydrierte Anthracene und die letzteren, welche unter hohem Druck gearbeitet haben, kernhydrierte Anthranole erhalten haben. Deshalb schien uns die Frage von Bedeutung, unter welchen Bedingungen die Nickelkatalyse des Anthrachinons ohne Sauerstoffverlust durchzuführen sei. Es zeigte sich, daß eine Dekalinlösung des Anthrachinons bei 50 Atm. Wasserstoffdruck mit Nickel als Katalysator schon bei 75° Wasserstoff aufnimmt und daß auf diese Weise so gut wie quantitativ Tetrahydro-Anthrachinon erhalten werden kann. Bei 90° entsteht unter diesen Bedingungen fast ausschließlich Hexahydro-Anthrachinon, während bei 150° etwa zur Hälfte Octahydro-Anthrachinon und Octahydro-Antranol entsteht. Eine Reduktion des Druckes auf 25 Atm. bewirkte, daß die Anthranolbildung bis auf 8% herabsank, so daß die Einhaltung von ganz bestimmten Schwellenwerten des Druckes und der Temperatur für die Bildung der verschiedenen Hydrierungsstufen des Anthrachinons und der Anthranole maßgebend ist. Durch Nitrierung des Tetrahydro-Anthrachinons wurde eine Mononitroverbindung erhalten, die zu der entsprechenden Aminoverbindung reduziert wurde. Während die katalytische Reduktion des  $\beta$ -Amino-Anthrachinons ein anderes rotes Tetrahydrid lieferte, wurde bei vorsichtiger katalytischer Reduktion von  $\alpha$ -Amino-Anthrachinon bei 51° ein Tetrahydrid erhalten, welches sich durch seinen gleichen Schmelzpunkt wie auch in allen anderen Eigenschaften mit der Aminoverbindung identisch erwies, die wir durch die Reduktion des nitrierten Tetrahydro-Anthrachinons erhalten haben. Da die beiden roten Tetrahydride der Amino-Anthrachinone beim Verkochen mit salpetriger Säure gelbe in Natronlauge lösliche Oxyverbindungen lieferten, und die Aminoverbindungen sich diazotieren und mit Anilinen und Phenolen verkuppeln ließen, ist kein Zweifel, daß die Nitrierung des Tetrahydro-Anthrachinons in der  $\alpha$ -Stellung des Benzolkerns erfolgt war. In ähnlicher Weise konnte auch das 2-Aminopheno-Anthrenchinon in seine hydrierte Tetrahydroverbindung umgewandelt werden und da diese ebenfalls diazotierbar ist, hoffen wir, ausgehend von dem Phenanthrenchinon, schließlich zu Verbindungen vom Typus des Naphtazarins zu gelangen und damit das bisher in der Farbstofftechnik wenig verwendete Phenan-

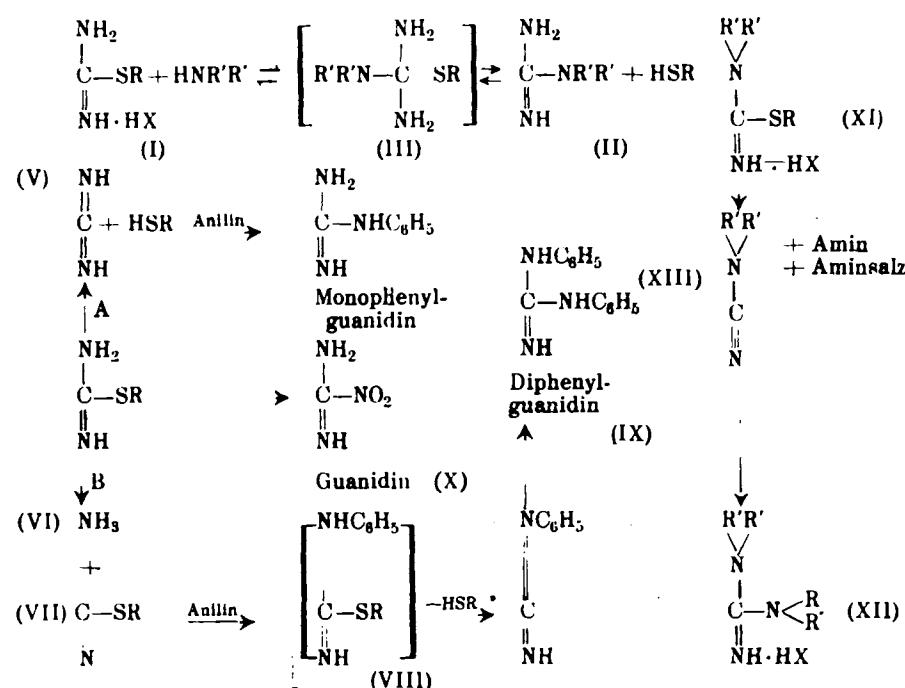


thren für diese Industrie verwendbar zu machen. Bei diesen Versuchen wurde Vortr. von seinen Mitarbeitern, den Herren

Dr. Witte und Schreyer, sowie den Herren Dipl.-Ing. Müller, Rohrmann und Kuhlmann in besonders anuerkennender Weise unterstützt, wofür er diesen Mitarbeitern seinen herzlichen Dank ausspricht.

Herbert Schotte, Berlin: „Mechanismus der Guanidinbildung aus Isothioharnstoffäthern und Aminen.“ (Rathkesche Reaktion.)

S-Alkyl-isothioharnstoff-salze (I) setzen sich mit Aminen unter Mercaptaentbindung zu Guanidinderivaten (II) um. Das hypothetische Zwischenglied (III) der Reaktion (Schenck, Lecher) erklärt die gleichzeitige Bildung von Monophenylguanidin, Diphenylguanidin, Ammonsalz und Guanidin bei der Umsetzung von Anilin mit S-Aethyl-isothioharnstoff-bromhydrat nicht, da Monophenylguanidin unter den Bedingungen der Reaktion nicht zu Diphenylguanidin umaminiert (Schenck, Klingner) wird. Der Vortr. stellt folgenden, die Endprodukte erklärenden Mechanismus der Rathkeschen Reaktion zur Diskussion. Die Amine setzen wie die Alkalien die Isothioharnstoff-äther aus ihren Salzen in Freiheit, die freien Äther zerfallen gemäß A oder B (Claus, Bernthsen und Klinger) in



Mercapton (IV) nascierendes Cyanamid (V), Ammoniak (VI) und Alkylrhodanid (VII). Die Bruchstücke sind nur bei der Alkalieinwirkung zu fassen, da sie mit Aminen zu Guanidinen weiter reagieren. Die Rathkesche Reaktion ist also in den einfacheren Fällen nichts anderes als die Erlenmeyersche Guanidinsynthese aus Aminsalzen und Cyanamid, nur daß letzteres in nascierendem Zustand zur Anwendung gelangt. Der Isothioharnstoff-äther-zerfall ist in saurem Medium reversibel, wie der Aufbau dieser Verbindungen aus Cyanamiden und Mercaptonen in Gegenwart von Säuren zeigt. Der N-Phenyl-isothioharnstoff-äther (VIII) konnte aus Anilin und Alkylrhodanid nicht erhalten werden; die Reaktion verlief gleich bis zum Diphenylguanidin (IX) weiter, eine neue Bildungsweise sym. substituierter Guanidine, die auch bei aliphatischen Aminen in Gegenwart der entsprechenden Salze oder von Sublimat Anwendung finden kann. Das bei dem Anilinversuch gleichzeitig gefundene Guanidin (X) stammt aus der Anlagerung des Ammoniaks (VI) an das Cyanamid (V). Die Übertragung der „Zerfallstheorie“ auf N-mono- oder N,N'-di-substituierte Isothioharnstoffäther macht ebenso wenig Schwierigkeiten wie die auf die N,N'-Disubstitutionsderivate (XI), da auch Dialkylcyanamide mit Anilin und aliphatischen Aminen besonders in Gegenwart deren Salze zu Guanidinen reagieren. Sie stellen einen Analogie-Fall vor zu der Schenck'schen Synthese sym. tetraalkylierter Guanidine (XII) aus Jodcyan und Dialkylamin, ein Prozeß, der ebenfalls über die Dialkylcyanamide (XIII) verläuft.

Günther Schiemann, Hannover: „Über aromatische Fluorverbindungen.“

Nach Darlegung des Verfahrens zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen, das der Vortr. und G. Balz im Mai dieses Jahres veröffentlicht haben und das auf der trockenen Zersetzung der von Wilke-Dörfurt und Balz gefundenen schwerlöslichen Diazoniumborfluoride nach der Gleichung  $[ArN_2][BF_4] \xrightarrow{+N_2, +BF_3, +ArF}$  beruht, wurden die Ziele einer systematischen Erforschung der aromatischen Fluorverbindungen besprochen. Außer den Eigenschaften und physikalischen Konstanten, besonders auch der höher fluorierten Verbindungen, interessiert der Einfluß des Fluors auf Substitutionsvorgänge am Molekül und die Frage, ob sein ausgesprochener Halogencharakter oder die räumliche Kleinheit des Atoms für Umsetzungen maßgebend sind. In diesem Zusammenhange wurde auf die Untersuchung dieser Frage an der o-Fluor-o-nitrobenzösäure von van Loon und Viktor Meyer (1896) hingewiesen. Neben anderen Möglichkeiten könnten z.B. Fluoride als Farbstoffkomponenten besonders erwünschte Eigenschaften bedingen. Ein Überblick über die Literatur ergibt, daß nach den klassischen Arbeiten Wallachs (1886-88) und

denen von Swarts, Rinkes und anderen aus den letzten zwei Jahrzehnten noch erhebliche Lücken auszufüllen sind. Während Fluorbenzol viel untersucht ist, fehlt von den 3 Difluorbenzolen die o-Verbindung, und von höheren Fluorbenzolen ist keines bekannt. Es gelang nun mit R. Pillarsky, aus dem durch Reduktion von o-Fluornitrobenzol erhaltenen o-Fluoranilin nach dem obigen Verfahren o-Difluorbenzol darzustellen ( $Kp_{760} 87,4-87,6$ ,  $F-32^\circ$ ) sowie durch Nitrierung von p-Difluorbenzol, das in befriedigender Ausbeute aus p-Phenyldiamin erhalten wurde und dadurch leicht zugänglich geworden ist, durch Reduktion und Diazotierung zum ersten Trifluorbenzol zu gelangen (1, 2, 4 Trifluorbenzol  $Kp_{760} 87^\circ$ ). Ebenfalls ein Trifluorderivat wurde mit E. Bolstad aus pp'-Difluordiphenyl dargestellt. Letzteres wird schon durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure glatt nitriert, und das in guter Ausbeute aus der Salpetersäurelösung auskristallisierende Nitroprodukt von  $F-96^\circ$  erwies sich als Mononitro-Difluordiphenyl; dessen Reduktion verlief glatt, und aus dem Amin konnte Trifluordiphenyl vom  $F-81^\circ$  gewonnen werden. Dieses und ähnliche Stoffe dieser Reihe werden das Studium fester organischer Fluorverbindungen wesentlich erleichtern. Endlich konnte die von Slothouwer 1914 vergeblich versuchte Nitrierung der Fluortoluole durchgeführt werden. Sie gelang mit rauchender Salpetersäure in der Kälte bei m- und o-Fluortoluol glatt, während sich im Molekül des p-Fluortoluol der Bildung eines Mononitroderivates Widerstände entgegenzustellen scheinen. Meist wurde als einziges Produkt der Nitrierung 3,5-Dinitro-1,4-Kresol erhalten, also nur ein gleichzeitiger Eintritt zweier Nitrogruppen erreicht unter Ersatz des zwischen beiden nicht haltbaren Fluors durch Hydroxyl. Unter Anwendung der beim m- und o-Isomeren erprobten Methode konnte schließlich doch aus p-Fluortoluol Nitro-p-fluortoluol erhalten werden. ( $Kp_{760} 231-233^\circ$ ). o-Fluornitrotoluol  $F+22^\circ$ ,  $Kp_{760} 220-221^\circ$ , m-Fluornitrotoluol  $F+17^\circ$ ,  $Kp_{760} 215-217^\circ$ . Nach diesen Anfangsergebnissen soll das Gebiet weiter bearbeitet werden.

Prof. Dr. A. Benrath, Aachen: „Über das System  $MgSO_4-(NaNO_3)_2$ .

Die Gleichgewichtsverhältnisse des reziproken Salzpaars  $MgSO_4-(NaNO_3)_2$  wurden bei  $15^\circ, 25^\circ, 50^\circ, 75^\circ$  und  $100^\circ$  festgestellt und nach der Jänecke'schen Methode in Quadratkoordinaten aufgetragen.  $15^\circ$ . Es bestehen die Salze  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10aq$ , Darapskit und Bittersalz.  $25^\circ$ .  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$ ,  $NaNO_3$ , Darapskit,  $Na_2SO_4 \cdot 10aq$ , Bittersalz.  $50^\circ$ .  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10aq$ , Astrakanit,  $MgSO_4 \cdot 6aq$ .  $75^\circ$ .  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ , Vanthoffit,

Löweit, wasserfreier Löweit, Kieserit.  $100^\circ$   $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Vanthoffit, wasserfreier Löweit, Kieserit. Oberhalb von  $70^\circ$  wird das Magnesiumnitratfeld bald zum Verschwinden gebracht, das Natriumnitratfeld wird gleichfalls immer kleiner, auch das Natriumsulfatfeld wird von dem Magnesiumsulfat und seinen Doppelsalzen immer weiter zurückgedrängt. Bei hohen Temperaturen reichert sich also die Lauge an Salpeter an, indem die Sulfate ausfallen, und beim Abkühlen kristallisiert dann der Salpeter aus.

W. Fischer, Hannover: „Über die Verwandtschaft der Halogene zum Gold.“ (Die vorliegende Arbeit wird demnächst ausführlich in der Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie als „Beitrag zur systematischen Verwandtschaftslehre“ von W. Biltz u. W. Fischer veröffentlicht werden.)

Zur Vervollständigung der in der Literatur vorliegenden Angaben über die Dissoziation der Goldhalogenide werden die Zersetzungsdrucke von  $\text{AuCl}$  und  $\text{AuBr}$  und die Sublimationsdrucke von  $\text{AuCl}_3$  gemessen. Die Kenntnis der letzteren war notwendig, um aus den bekannten Summendrucken, hervorgerufen durch Dissoziation und Sublimation, die reinen Dissoziationsdrucke berechnen zu können. Aus den Dissoziationsdrucken von  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuBr}$ ,  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{AuBr}_3$  werden die zugehörigen Reaktionswärmen berechnet, die für die beiden Auri-Halogenide befriedigend mit den kalorimetrisch bestimmten Werten J. Thomsens übereinstimmen, aber bei den Auro-Verbindungen erhebliche Abweichungen zeigen. Da noch andere Bedenken einen Irrtum Thomsens nicht ausschlossen erscheinen lassen, wurden die Bildungswärmen der Goldhalogenide einer Neubestimmung unterzogen, indem man die Lösungswärmen von Gold, Halogen und Goldhalogeniden in einer konzentrierten Lösung von Jodtrichlorid in Salzsäure mit Hilfe des Bunsenischen Eiskalorimeters bestimmte. Man erhielt folgende, von Thomsens Angaben um  $3-5$  Cal./Mol abweichende Zahlen, die nunmehr mit den Dissoziationsdrucken im Einklang stehen.

$\text{Au} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	$= \text{AuCl}$	$+ 8,4 \pm 0,2$ Cal.
fest	gasf.	fest
$\text{Au} + \text{Br}_2$	$= \text{AuBr}$	$+ 3,4 \pm 0,2$ Cal.
fest	fl.	fest
$\text{Au} + \text{J}_2$	$= \text{AuJ}$	$- 0,2 \pm 0,3$ Cal.
fest	fest	fest
$\text{Au} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2$	$= \text{AuCl}_3$	$+ 28,3 \pm 0,3$ Cal.
fest	gasf.	fest
$\text{Au} + 3\text{Br}_2$	$= \text{AuBr}_3$	$+ 12,9 \pm 0,3$ Cal.
fest	fl.	fest

P. A. Thiessen, Göttingen: *Kolloides Eisenoxyd aus Ferriäthylat*.<sup>1</sup>

Kolloide Lösungen von Eisenoxyd werden gewöhnlich hergestellt durch Dialyse wässriger Lösungen von Eisenverbindungen, die der Hydrolyse unterliegen. Eine weitere Darstellungsmethode beruht auf der Möglichkeit, feuchte Niederschläge von Eisenoxyden (bzw. Hydroxyden, Oxyhydraten) zu peptisieren. Nach beiden Verfahren entstehen Präparate, in denen stets Beimengungen von kristalloiden Lösungsgenossen, bzw. Reaktionsprodukte zwischen diesen und dem Material der kolloiden Partikeln, nie vollkommen entfernt werden können. Zur Darstellung von kolloiden Lösungen von Eisenoxyden, die praktisch frei sind von elektrolytartigen Beimengungen, führt die Zersetzung von Ferriäthylat. Alkoholische Lösungen, die diesen Körper gelöst enthielten, wurden bereits von Grimaux verwendet. Gemeinsam mit O. Koerner ermittelte Vortr. die Bedingungen, unter welchen man das Ferriäthylat in Form von Kristallen definierter Zusammensetzung erhält. Man läßt eine gesättigte Lösung von trockenem sublimierten Ferrichlorid in möglichst weitgehend getrocknetem absolutem Athylalkohol einwirken auf eine äquivalente Menge von Natriumalkoholat, das ebenfalls in möglichst scharf getrocknetem absolutem Alkohol hergestellt wurde. Als Reaktionsprodukt entsteht neben Ferriäthylat Kochsalz. Dieses fällt als sehr feiner Schlamme aus. Die überstehende Flüssigkeit läßt sich leicht dekantieren. Beim Stehen bei  $10-15^\circ$  scheiden sich Kristalle ab, die analytisch genau die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$  haben. Diese Kristalle sind sehr leicht angreifbar in feuchter Luft; ebenfalls zersetzt sich ihre Lösung in absolutem Alkohol in einer Atmosphäre von Wasserdampf. Da die Zersetzung sehr schonend innerhalb eines weiten Tem-

peraturbereiches vorgenommen werden kann, hoffen wir, auf diesem Wege definierte Hydroxyde oder Oxyhydrate des Eisens erhalten zu können. Die Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Ferriäthylat, die man in Wasser gießt, führt zur Entstehung von gelben Hydrosolen, die sehr feinteilig sind. Sie lassen sich nur in relativ niedriger Konzentration herstellen und werden bereits durch sehr geringe Mengen von Elektrolyten koaguliert. Die kolloiden Partikeln in diesen Systemen sind im Gegensatz zu den durch Hydrolyse oder Peptisation hergestellten kolloidalen Lösungen von Eisenoxyd negativ geladen. Sorgt man bei der Zersetzung des Ferriäthylates in Wasser für einen Überschuß von Natronlauge, so kann man sehr feinteilige, sehr konzentrierte und sehr stabile Hydrosole erhalten. Die Stabilität und das mehr oder weniger hydrophile Verhalten dieser kolloidalen Lösungen hängt hier offenkundig von dem Gehalt an elektrolytartigen Beimengungen ab. Da man deren Konzentration in weiten Grenzen beliebig variiert, hat man es in der Hand, vergleichbare Hydrosole eines kolloiden Oxydes von „verschiedener Stabilität“ reproduzierbar darzustellen. Ähnliche Versuche werden am Chrom und am Aluminium vorgenommen. Sie verfolgen den Zweck, uns für die Untersuchungen an kolloiden Oxyden vergleichbare und definierte Ausgangsmaterialien zu bieten, um an vergleichbaren Systemen sowohl der stofflichen Zusammensetzung der in kolloiden Lösungen von Oxyden zerteilten Substanz als auch den Ursachen ihrer elektrischen Ladung näherzukommen.

E. Birk, Hannover: „ $\beta$ -Chromibromid.“

Bei einem tensimetrischen Abbau von Hexamminchromibromid,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ , der mit Drawe zusammen durchgeführt wurde, zeigte es sich, daß alles  $\text{NH}_3$  reversibel abgegeben wird. Bei  $360^\circ$  hinterbleibt ein Bodenkörper, der sich als reines  $\text{CrBr}_3$  erwies. Während aber das gewöhnliche  $\text{CrBr}_3$  sehr verschieden von den analogen Bromiden des Aluminiums und Eisens ist, zeigte das durch Abbau erhaltene Präparat alle die Eigenschaften, die man von einem Tribromid erwarten sollte. So verbindet es sich unter Aufzischen in lebhafter Reaktion mit Wasser zu einer grünen Lösung unter Abgabe von 8,27 Cal. ( $\text{AlBr}_3 = 85,3$  Cal.). Konz. Ammoniakwasser löst sofort zu einer roten Pupureochromidlösung. Die Dichte des  $\beta\text{-CrBr}_3$  ist identisch mit der des normalen Chromibromids. Debye-Scherrer-Aufnahmen, die von Meisel durchgeführt wurden, zeigten bei ähnlichem Typus gänzlich verschiedene Intensitäten der Linien. Es ist möglich, daß der Unterschied dieser monotonen Modifikationen auf einen verschiedenen Parameter von Cr zu Br zurückzuführen ist.

Dr. W. Klemm, Hannover: „Über die Bestimmung der Wärmeausdehnung luftempfindlicher fester Salze.“ (Nach Versuchen von W. Tilk.)

Nach einem dilatometrischen Verfahren mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit wurden die Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{KCl}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , der 3 Aluminiumhalogenide,  $\text{LaCl}_3$  und  $\text{TlBr}_3$  und  $\text{TiJ}_4$  bestimmt. Das Meßgefäß war bei den besonders feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen direkt in die Darstellungsapparatur eingeschmolzen. Die erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten bewegen sich zwischen 35 und  $300 \cdot 10^{-6}$  und erwiesen sich auf etwa 10% bei den sehr niedrigen, auf etwa 1% bei den hohen Werten reproduzierbar. — Die Werte der Erdalkalichloride sind im Einklang mit den Forderungen der Bornschen Gittertheorie etwa halb so groß wie die der Alkalihalogenide, die der dreiwertigen Halogenide noch kleiner. Entsprechend dem Verhalten der Alkalihalogenide findet sich bei allen Wertigkeitsstufen ein Abfall des Ausdehnungskoeffizienten in den Vertikalen des periodischen Systems, was mit den bisher gegebenen Annäherungsformeln nach der Gittertheorie nicht übereinstimmt. Die vom Bromid und Jodid verschiedene Konstitution des Aluminiumchlorids zeigte sich auch deutlich im Ausdehnungskoeffizienten. Bei einer großen Anzahl von Stoffen ist das Produkt aus Ausdehnungskoeffizient  $\times$  Schmelzpunkt nahezu 0,1. Niedrigere Werte finden sich bei Wasser, den Silberhalogeniden und allen Di- und Trihalogeniden, die Ionengitter bilden, mit Ausnahme des Flußspates; es handelt sich dabei fast durchweg um Verbindungen, bei denen auch in den sonstigen Eigenschaften Abweichungen vom normalen Verhalten auftreten. Eine Reihe von organischen Stoffen zeigte im Gegensatz zu den anorganischen

eine starke Veränderlichkeit des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur.

Dr. H. Ulich, Rostock: „Über den Dissoziationszustand geschmolzener Alkyl-Ammonium-Pikrate.“

Die auf Anregung von Prof. Walden in Gemeinschaft mit Dr. Birr unternommenen Messungen der Dichten, Viscositäten und Leitfähigkeiten geschmolzener alkylierter Ammonium-pikrate erstrecken sich auf Verbindungen verschiedenen Substitutionsgrades (primäre bis quartäre Ammoniumbasen) und Molekulargewichte (2–20 CH<sub>2</sub>-Gruppen im Kation). Es zeigte sich, daß namentlich bei den Leitfähigkeiten, auch wenn man durch Bildung des Produkts  $\Lambda \cdot \gamma$  den Einfluß der verschiedenen Viscositäten annähernd eliminiert, der Substitutionsgrad des Kations von ausschlaggebender Wirkung ist, indem die Leitfähigkeiten der quartären Pikrate diejenigen der niedriger substituierten Pikrate von gleichem Molekulargewicht um das Mehrfache übertreffen. In dieser Hinsicht verhalten sich die Schmelzflüsse dieser Salze so wie die Lösungen derselben Salze in gewissen nichtwässrigen Lösungsmitteln (Aceton, Äthylchlorid u. a.). Die Ursache des verschiedenen Verhaltens isomerer Ammoniumpikrate verschiedenen Substitutionsgrades, die die quartären zu besonders typischen Vertretern der „starken“ Salze, die niedriger substituierten zu solchen der „mittelstarken“ und „schwachen“ macht, wird in der Bildung undissoziierter Moleküle vermutet, deren Existenz in den Lösungen und Schnelzen der niedriger substituierten Ammoniumpikrate anzunehmen ist. Der Nachweis für das Vorhandensein dieser Gebilde in reichlicher Menge scheint für Lösungen durch Messungen der Lichtabsorption (die das Vorhandensein einer geringeren Menge von Pikrationen darstellt) und der Dielektrizitätskonstante (die auf die Abwesenheit von Komplexionen mit hohen Dipolmomenten deuten) erbracht zu sein. Die zweite Möglichkeit der Erklärung, daß nämlich alle diese Erscheinungen durch einen Zerfall der Salze in Base und Säure bedingt werden, spielt wohl nur eine geringe zusätzliche, nicht aber die Hauptrolle. Es erscheint verständlich, daß die Salze der symmetrischen quartären Ammoniumionen wenig, die der unsymmetrischen niedrig substituierten stärker zu einseitiger Assoziation und damit zur Bildung stark deformierter Ionenpaare (als solche sind eben die „undissozierten Moleküle“ aufzufassen) neigen. Die Verhältnisse, die hier gefunden wurden, dürfen wohl als typisch für geschmolzene Salze überhaupt angesehen werden, was zu einer Auffassung des Zustandes der Salzschmelzen führt, die sich mit derjenigen deckt, zu der Biltz und Klemm gekommen sind.

H. Braune, Hannover: „Die Dissoziation des Salmiakdampfes.“ (Nach Versuchen von S. Knocke).

Von A. Smith und Lombard<sup>2)</sup> war der Dissoziationszustand in gesättigtem Salmiakdampf bestimmt und der Dissoziationsgrad in dem von ihm untersuchten Temperaturintervall von 280°–330° zu 63–67% gefunden worden. Eine Nachprüfung durch Gasdichtenmessungen mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers, welches mit einer den Salmiakdampf enthaltenden Quarzbirne in Verbindung stand, ergab keinerlei außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichungen der gemessenen Drucke von den für vollkommenen Zerfall berechneten, auch nicht in unmittelbarer Nähe des Sättigungspunktes. Die Messungen beziehen sich auf ein Temperaturintervall von 250–400°. Eine Neubestimmung der Dissoziationsdruckkurve ergab Werte, die nahezu mit denen von Smith und Menzies, bzw. Smith und Calvert zusammenfallen. Die Wärmetönung der Reaktion NH<sub>3</sub>+HCl = NH<sub>4</sub>Cl fest folgt daraus zu 39,4 Cal. bei der mittleren Temperatur von 320°. Über die Wärmetönung der Gasreaktion NH<sub>3</sub>+HCl = NH<sub>4</sub>Cl-gas läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Anhaltspunkt gewinnen, wenn man davon ausgeht, daß die Verdampfungswärme des den Alkalihalogeniden analog gebauten festen NH<sub>4</sub>Cl zu NH<sub>4</sub>Cl-Dampf vermutlich einen ähnlichen Wert wie diese, also ca. 40 Cal. besitzt. Der Vergleich mit der heterogenen Bildungswärme zeigt, daß wahrscheinlich der homogenen Dissoziationsreaktion eine von Null nicht sehr verschiedene Wärmetönung zukommt. Die Näherungsgleichung des Nernstischen Theorems läßt bei Einsetzung einer solchen Wärmetönung nur verschwindend geringe NH<sub>4</sub>Cl-Konzentrationen im Dampf erwarten, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 38 [1915].

Prof. Dr. Schlubach, Hamburg: „Über die isomeren Halogenosen.“

Die von Emil Fischer im Jahre 1901 zuerst gefundene und im Jahre 1911 als nicht reproduzierbar widerrufenen  $\beta$ -Acetochloroglucose wurde nach einem neuen Verfahren wiedergewonnen. Ihre Drehung stimmt nicht mit dem von Hudson berechneten Wert überein. Sie lagert sich in Lösungsmitteln sehr rasch um, wobei, ähnlich wie bei den von Moorwein untersuchten Fällen, die Geschwindigkeit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels proportional ist. In wenig umlagernden Lösungsmitteln konnte durch Katalysatoren die Geschwindigkeit gesteigert werden. Bei den analogen  $\beta$ -Acetochlorfructose wurden ähnliche Verhältnisse beobachtet, sie ist bedeutend stabiler als die  $\beta$ -Acetochloroglucose und lagert sich langsamer um. Bei Halogenosen, die sich von der labilen Form der Glucose ableiten, sind die  $\beta$ -Formen ebenfalls beständiger. Bei den bisher vorwiegend beobachteten  $\alpha$ -Formen ist die größere Stabilität nur den zufälligen stereochemischen Verhältnissen zuzuschreiben, an sich können die  $\beta$ -Formen ebenso stabil sein.

Dr. G. Jander, Göttingen: „Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen von schwachen anorganischen, zur Aggregation neigenden Säuren.“

Wenn man wäßrige Lösungen von Alkali-Wolframat, Staunaten, Tantalaten ansäuert, so scheiden sich Niederschläge aus, die man für die zu den Ausgangssalzen gehörigen Säuren oder Oxyde gehalten hat. Die Niederschläge sind volumenreich und gelatinös. Diese Ausscheidungen dürfen wir uns aber nicht so vorstellen, daß durch die stärkere Säure aus den Salzen die schwächere Säure in Freiheit gesetzt wird, sondern aus dem Gebiet der Komplexsäuren, von den Heteropolysäuren wissen wir, daß Aggregationen eintreten können. Bei den Heteropolysäuren können wir die Vorgänge leicht verfolgen, schwieriger liegen die Verhältnisse bei den Säuren der Chromarten. Die Molekulargewichtsbestimmung kann man zur Verfolgung der Aggregation nicht anwenden, aber es besteht die Möglichkeit, einen Anhaltspunkt für die Molekülgröße des komplexen Säureanions zu bekommen, wenn man sich des Diffusionskoeffizienten bedient. Die in der Literatur sich findende Angabe, daß die meisten Heteropolysäuren durch ein stärkeres Absorptionsgebiet im Ultraviolettausgezeichnet sind, konnte Vortr. auch für die Isopolyverbindungen finden. Wenn Aggregation stattfindet, kann man aus dem Spektrum zweierlei herauslesen: 1. die Absorptionsgrenze verlagert sich nach dem Rot hin, 2. das Maximum der Absorption wird verringert. Vortr. hat für seine Untersuchungen die optische Methode und die Diffusionsmethode angewandt und konnte hierbei die Aggregationsverhältnisse bei Tantalsäure, Antimonsäure, Wolframsäure, Zinnäsäure feststellen. Die Untersuchungen sind von Interesse, weil sie das Übergangsgebiet von molekularverteilten zu kolloidverteilten Stoffen berühren.

Dr. A. Eilert, Braunschweig: „Über die Beziehungen zwischen Überspannung und Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Elemente.“

Unter Überspannung versteht man die Erscheinung, daß sich die Elemente aus Lösungen nicht bei den theoretisch erwarteten Potentialen abscheiden, sondern einem viel negativeren. Nach Nernst kommt die Überspannung dadurch zustande, daß auf den Elektroden sich eine große Ansammlung von Wasserstoff findet, die so groß wird, daß ein unendlich großer Druck entsteht. Es ist also die Konzentration des Gases auf der Elektrode sehr hoch. Diese Ansicht wird von Newberry bekämpft, welcher sagt, daß man sich diesen hohen Druck nicht vorstellen kann. Er vertritt die Anschauung, daß der Wasserstoff sich mit dem Kathodenmaterial zu Hydriden verbindet, die dann zerfallen. Der durch den Zerfall sich bildende Wasserstoff soll die große Reaktionsfähigkeit haben. Diese Hypothese suchen russische Forscher durch Experimente zu stützen. Elektrolysiert man Stahldraht mit 0,83% Kohlenstoff, 0,28% Mangan und 0,019% Phosphor in reiner Schwefelsäure, so behält er seine Festigkeit, bleibt auch unverändert, wenn man die Anode aus Quecksilber macht. Elektrolysiert man in Natronlauge unter Zusatz von Quecksilber, so wurde der Draht brüchig, d. h. der Stahl wird in kurzer Zeit vollständig brüchig und verliert seine Elastizität und Festigkeit, wenn er in Natronlauge bei Gegenwart von Quecksilbersalz

elektrolysiert wird, nicht aber, wenn die Elektrolyse in Schwefelsäure und Hg vorgenommen wird. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß Wasserstoff sekundär durch Zerfall von Natriumamalgam entstehen mußte. Vortr. ist der Ansicht, daß sich Natrium abscheidet; man beobachtet keine Wasserstoffentwicklung; um Wasserstoff abzuscheiden, muß man eine höhere Überspannung anwenden. Es ist selbstverständlich, daß, je höher die Überspannung, desto mehr Einwirkung des Wasserstoffs auf das Elektrodenmaterial auftritt. Vortr. hat die Erscheinung an einer ganzen Reihe von Stählen verfolgt. Bei 14 Stahlsorten wurde gefunden, daß Natrium in Gegenwart von Quecksilber auf eine Reihe von Stahlsorten diese verheerende Einwirkung ausübt, während bei anderen Stahlsorten und reinem Flußeisen die Einwirkung nicht auftritt. Vortr. hat die Verhältnisse durch die Stromdichtepotentialkurven dargestellt. Die Stähle, bei denen die Überspannung größer als bei Flußeisen ist, werden brüchig, diejenigen, deren Überspannung kleiner als für Flußeisen ist, bleiben gut. Nur die Überspannung ist das Wichtige, nicht aber der sekundäre Prozeß der Zersetzung. Chromnickelstähle werden ohne weiteres brüchig, auch ohne Zusatz von Quecksilber zum Elektrolyt. Stahl mit 1% Chrom und 12% Nickel wurde schon nach wenigen Sekunden brüchig. Nach den Beobachtungen des Vortr. ist also der Beweis noch nicht geführt, daß der die hohe Reaktionsfähigkeit besitzende Wasserstoff sekundärer Natur ist, er kann nach Nernst unter hohem Druck auf der Elektrode sein. Vortr. hat dann untersucht, ob es möglich ist, die hohe Reaktionsfähigkeit auszunutzen, um chemische Verbindungen zu zersetzen. Bei der Verwendung von Calciumnitrid  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  als Kathodenmaterial müßte, wenn dieses Molekül durch Überspannung zerlegt werden könnte, Calcium frei werden oder sich ein Hydrid bilden. Bei der Elektrolyse unter Verwendung von Calciumchlorid als Elektrolyt wurde etwas Ammoniak in Freiheit gesetzt, dieser wirkt auf das Calcium ein und bildet  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ , wahrscheinlich ist dies die richtige Schreibweise und nicht  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2 + 2\text{NH}_3$ . Vortr. möchte die Anregung geben, Körper, die sich sonst nicht lassen, auf diese Weise zu zersetzen.

Dr. E. Wendehorst, Braunschweig: „Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse.“

Die Resultate quantitativer Bestimmungsmethoden widersprechen sich oft stark. Der Grund hierfür liegt darin, daß die meisten Arbeiten die Fragen auf empirischem Wege zu lösen suchen, ohne auf die theoretischen Grundlagen der stattfindenden oder möglichen Reaktionen Rücksicht zu nehmen. Hierzu gehören auch die Nebenreaktionen der Salze, die sich durch die Reaktion gebildet haben oder zugesetzt wurden und sich in Fällungsbehinderungen auswirken. So haben schon Mertens, Biltz und Deede auf die Unvollständigkeit von Sulfatfällungen bei Gegenwart von Neutralsalzen hingewiesen. Um zu sehen, wie weit derartige Fällungsbehinderungen praktisch bestehen, hat Vortr. die Carbonatfällung des Cadmiums untersucht. Vor der Fällung wurden Chloride, Sulfate und Nitrate des Kaliums, Natriums und Ammoniums zugesetzt. Er ermittelte die Fällungsbehinderung, die durch Komplexbildung erklärt werden kann. Die Ergebnisse zeigen die große Bedeutung der Löslichkeitsbeeinflussung analytischer Fällungen durch Salze, die im Verlauf der Reaktion zugesetzt werden oder gebildet wurden. Hier liegt ein Angelpunkt der Gewichtsanalyse. Die Frage der Vollständigkeit einer Fällung wird durch das Studium der Komplexvorgänge eine theoretische Erklärung zulassen.

Dr. E. Jantzen, Hamburg: „Systematische fraktionierte Verteilung als analytische und präparative Methode.“

Die fraktionierte Verteilung, d. h. der Vorgang der Auflösung eines Stoffgemisches in einem Paar flüssiger Phasen, wird technisch unter anderem bei der Erdölraffination nach Edelen angewandt. Die fraktionierte Verteilung ist eine schon altbekannte Operation, die Anwendung des Scheidetrichters ist im Grunde die Durchführung der fraktionierten Verteilung. Vortr. konnte die Methodik der fraktionierten Verteilung so fein ausarbeiten, daß man jetzt auch Homologe und Isomere durch fraktionierte Verteilung trennen kann. Diese Arbeitsweise stellt sich der fraktionierten Kristallisation und fraktionierten Destillation ebenbürtig an die Seite. An Hand eines Rechenbeispiels zeigte Vortr., wie weit

man auf diese Weise mit der Verteilung und Trennung kommen kann. Hat man sehr naheliegende Stoffe zu trennen, so kommt man mit dem Scheidetrichter allein nicht mehr aus, da zu viele Scheidungen durchzuführen wären; man könnte zum Ziel kommen, wenn man mehrere Scheidetrichter so montieren kann, daß eine gleichzeitige Bedienung möglich ist. Vortr. hat eine derartige Verteilungsbatterie konstruiert, bei der z. B. die Trennung von  $\alpha$ -Naphthylamin und Chinolin gut durchführbar war. Es gelang auch die Trennung von Teerbasen durch fraktionierte Verteilung. Eine weitere Fortbildung ist die Ausgestaltung der Verteilungskolonnen. Auf dem Wege der fraktionierten Verteilung kann man auch bei den Naphthensäuren genau definierte Individuen herausheben. Jedenfalls ist die Arbeitsweise sowohl für praktische wie für analytische und synthetische Arbeiten von großer Bedeutung.

Dr. I. Katz, Amsterdam: „Gruppierung und Ordnung der Moleküle im Flüssigkeitszustand.“ (Nach Röntgenspektrogrammen.)

Die röntgenspektrographischen Untersuchungen deuten darauf hin, daß auch im flüssigen Zustand die Moleküle nicht regellos verteilt sind, sondern daß auch hier ein geordneter Zustand besteht. Die Untersuchung der auftretenden amorphen Ringe ist besonders für das Kautschukproblem sehr wichtig. Kautschuk, der im ungedehnten Zustand anscheinend amorph ist, gibt im gedehnten Zustand das Spektrum einer kristallinen Substanz. Man muß also annehmen, daß im amorphen Zustand schon die Anfänge des kristallinen Zustandes bestehen, daß Orientierungen der Moleküle und ihrer Bestandteile innerhalb des amorphen Zustandes vorliegen, denn sonst könnte man nicht verstehen, daß jedes Teilchen bei der Dehnung seinen Platz einnimmt. Um über die Struktur der wirklich amorphen Substanzen Aufschluß zu bekommen und die Deutung der amorphen Spektren der Flüssigkeiten zu finden, war es notwendig, erst größere Reihen flüssiger Substanzen spektrographisch zu untersuchen. Der Vortr. hat derartige Röntgenspektrogramme von etwa 250 Flüssigkeiten aufgenommen und gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse. Man kann im amorphen Ring der Flüssigkeiten annehmen, daß die Interferenzen den mittleren Abstand der Moleküle messen. Wenn man die Moleküle annähernd als Kugeln betrachtet und die Flüssigkeit als ein Aggregat von möglichst dicht gepackten Kugeln auffaßt, so kann man den mittleren Abstand zweier Molekülzentren berechnen. Wenn die Moleküle von der Kugelform abweichen, findet man einen größeren Ring, als man auf Grund der Molekularvolumina erwarten würde. Je stärker die Abweichungen von der Kugelform sind, desto stärker sind die Abweichungen bei der Berechnung der Größe des amorphen Ringes aus dem Molekularvolumen. Sehr häufig findet man mehrere Intensitätsperioden. An einer Reihe von Präparaten hat der Vortr. die Durchmesser der amorphen Ringe bestimmt. Sehr interessant sind die gewöhnlichen aliphatischen Alkohole, Säuren und Aldehyde. Man bekommt hier intensive Interferenzen, die von der Länge der Seitenketten unabhängig sind, und eine zweite Interferenz, die mit der Länge der Ketten steigt. Der Vortr. deutet die Erscheinungen in der Weise, daß die eine Interferenz dem Querabstand der Moleküle entspricht, die bei langen Ketten kaum von der Länge der Ketten mehr abhängen kann. Die zweite Interferenz ist von der Länge der Molekülketten abhängig. Auf Grund der Berechnungen muß man bei einer Reihe von Flüssigkeiten Aggregation annehmen, so muß man z. B. bei Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol zwei Moleküle annehmen. Daß sich wirklich Aggregate bilden, sucht der Vortr. durch zwei Gründe zu erhärten. Die zweite Interferenz ist von der gleichen Intensität wie bei kristallinen Substanzen. Wenn die Moleküle nicht parallel liegen würden, müßte beim Schmelzen eine große Volumenvergrößerung auftreten. Die Parallelität der Lage ist ein Mittel zur Raumersparnis, all dies spricht dafür, Aggregatbildung anzunehmen. Die Annahme, sich die ganze Flüssigkeit wie einen Kristall geordnet zu denken, geht zu weit, aber die Abgrenzung gegenüber dem kristallinen Zustand ist schwer zu machen. Man darf eine Flüssigkeit nicht als ein Gas von sehr großer Konzentration annehmen. Das Gebiet des kristallinen Zustandes beginnt schon in der Flüssigkeit sich geltend zu machen.

R. Fricke, Münster i. W.: „*Künstliches und natürliches Haarsilber*.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit G. Brinkmann.)

Bei 300—400° durch vorsichtige Reduktion von Silbersulfid mit Wasserstoff hergestellte Silberhaare bestanden größtenteils aus nebeneinanderliegenden, fast mikroskopisch feinen Fäden. Diese wurden unter dem Mikroskop isoliert, gerade auf Zigarettenpapierstreifen geklebt und zunächst vermittels Drehaufnahmen senkrecht zur Fadenachse röntgenographisch mit Cu-Strahlung untersucht. Hierbei ergab sich als Fadenachse [112]. Dieselbe Fadenachse ergab in ähnlicher Weise, aber in Gegenwart von Sauerstoff und bei etwas höherer Temperatur gewonnene Fäden.

Naturliches Haarsilber zweier Vorkommen (Sardinien und Mexiko) gab Debyogramme ohne Häufungsstellen, war also ungeordnet.

Zum Vergleich untersuchtes künstliches Haarkupfer, das aus Kupfersulfid durch Reduktion mit Wasserstoff, nur bei etwas höherer Temperatur als das Haarsilber hergestellt war, hatte auch [112] als Fadenachse, daneben aber noch höher indizierte Richtungen. Natürliches Haarkupfer aus dem Banat hatte [110] als Fadenachse. An letzterem konnte durch Laueaufnahmen parallel zur Faserichtung, aber auch schon mikroskopisch festgestellt werden, daß der Drehfreiheitsgrad um die Faserachse auch hier nicht ausgenutzt war, die Fäden also Einkristallcharakter besaßen.

### Werkstofftagung.

Berlin, 29. Oktober 1927.

Reihe 26: Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung.

Obering. R. Müller, Berlin-Siemensstadt: „*Anforderungen an Bleche für die Feinmechanik*.“ — Dr.-Ing. A. Pomp, Düsseldorf: „*Kaltgewalzter Bandstahl*.“ — Dr.-Ing. A. Wimmer, Dortmund: „*Tiefzieh-, Stanz- und Preßbleche*.“

Dr.-Ing. Bablik, Wien: „*Über Oberflächenschutz durch metallische Überzüge, insbesondere durch Feuerverzinkung*.“

Von den vier technisch ausgeführten Verzinkungsverfahren, Feuerverzinkung, Trockenverzinkung, Spritzverzinkung und galvanische Verzinkung, wird das erstgenannte weitaus am meisten ausgeführt. Wichtig ist die Frage, wie stark der verzinkte Überzug sein soll, um genügenden Rostschutz zu gewähren und dabei eine Verschwendug von Zink zu vermeiden. Die Am. Soc. Test. Mat. hat für die Verzinkungen verschiedene Klassen aufgestellt. Richtig beurteilen läßt sich die Frage der Verzinkstärke an der Entstehungsgeschichte eines verzinkten Überzuges. Der verzinkte Gegenstand stellt einen Verbundkörper dar mit einer Eisenseele, mit je einer Lage von Eisen-Zinklegierungsschicht und einer Zinkschicht darüber. Zunächst bildet sich während des Tauchens im flüssigen Zink die Eisen-Zinkschicht, über die sich dann beim Ausheben der reine Zinküberzug legt. In ihrer Stärke werden die Schichten durch Tauchdauer, Badtemperatur, Eisenlöslichkeit, Art des Aushebens, Viscosität, wie Oberflächenspannung der Zinkschmelze bestimmt. Die Verzinkung mit Aluminiumzusatz führt wegen der dadurch herbeigeführten Beeinflussung der Oberflächenspannung und der Reinheit des Bades zu besonders dünnen Überzügen. Der Korrosionsschutz der Verzinkung wird dadurch gegeben, daß das Zink das darunter liegende Eisen vollständig dicht von der Atmosphäre abschließt. Der Schutz beruht nicht, wie mitunter noch immer fälschlich angenommen, auf der Ausbildung eines Lokalelementes Eisen-Zink und dementsprechend auf einer elektrochemischen Schutzwirkung. Je reiner das Zink, desto größer der Korrosionswiderstand, so daß man nur mit reinem Zink und nicht mit „Remelted Zink“ verzinken sollte. Je dicker die Überzüge, desto schlechter sind sie biegsam und um so leichter verletzbar. Infolge der großen Verschiedenheit der Krümmungsradien findet beim Biegen der Überzüge zufolge der verschiedenen großen Dehnung leicht ein Abheben statt. Je fester der Überzug mit dem Eisen verbunden ist, um so besser ist die Verzinkung biegsam. Die Stärke einer Verzinkung darf nicht durch die Preece-Probe der Tauchung in Kupfersulfatlösung bestimmt werden, da diese Probe ganz falsche Werte gibt, da Tauchdauer und abgelöste Zinkmenge einander nicht proportional sind. Richtig kann die Verzinkung nur durch Ablösen des verzinkten Überzuges in mit arseniger Säure versetzter Schwefelsäure oder mit

Antimonchlorid versetzter Salzsäure bestimmt werden. Die Verzinkstärke soll nur durch Grenzen festgelegt werden, wobei auf die Art des Gegenstandes und die Art der Korrosionsbeanspruchung Rücksicht zu nehmen ist.

Dr.-Ing. H. Lütke, Barmen: „*Anforderungen an Bleche für Metallplattierungen*.“

Prof. Dr.-Ing. B. Strauß, Essen: „*Rostfreie und säurefeste Stähle*.“

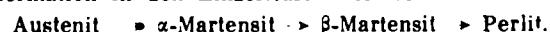
Die nichtrostenden Stähle sind Chromstähle mit 13 bis 15% Cr, die mit niedrigen Kohlenstoffgehalten im geglühten oder vergüteten Zustand als Baustähle Verwendung finden. Chromstähle mit etwa 14% Cr und 0,3—0,5% C werden als Messerstähle verwendet. Bei dieser Höhe des Kohlenstoffgehaltes sind diese Stähle nur rostfester, wenn ein erheblicher Teil des Kohlenstoffes durch Härtung in Lösung gebracht ist und außerdem polierte Oberflächen vorhanden sind. Die Rostbeständigkeit und Säurefestigkeit der Stähle wird bedeutend erhöht, wenn zu dem Chromgehalt von 18—20% ein Nickelgehalt von 6—9% hinzugefügt wird. Hierdurch wird ein homogenes, nur aus Mischkristallen bestehendes Gefüge gebildet, bei dem der Kohlenstoff vollständig im gelösten Zustand vorhanden ist. Diese Chromnickelstähle mit austenitischem Gefüge sind nicht härtbar und unmagnetisch. Um zu vermeiden, daß bei diesen Stählen freies Carbid auftritt, wodurch die chemische Widerstandsfähigkeit verringert wird, werden die Stähle von hoher Temperatur rasch abgekühlt.

Berlin, 31. Oktober 1927.

Reihe 28: Vollversammlung des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.

Prof. Dr. Kotaro Honda, Sendai (Japan): „*Die Theorie der Stahlhärtung*.“

Auf Grund seiner umfangreichen experimentellen Untersuchungen entwickelt Vortr. die Theorie, daß die  $\alpha$ -Transformation, die in der Umwandlung des bei höherer Temperatur stabilen Austenits in den bei tieferer Temperatur stabilen Perlit besteht, zusammengesetzter Natur ist. Der  $\gamma$ -Mischkristall des Austenits, der den Kohlenstoff in fester Lösung enthält, wandelt sich zunächst in einen  $\alpha$ -Mischkristall um, und erst dann scheidet sich aus diesem der Kohlenstoff als Eisencarbid ( $Fe_3C$ ) aus. Von dem  $\alpha$ -Mischkristall, der metallographisch Martensit genannt wird, hat er zwei Formen beobachtet, den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Martensit, so daß die gesamte  $\alpha$ -Transformation in den Einzelstufen verläuft:



Betrachtet man die Änderung der Atomanordnung bei den Umwandlungen, so ergibt sich, daß das raumzentrierte tetragonale Gitter des Austenits mit dem Achsenverhältnis  $1 : \sqrt{2}$  (flächenzentriert kubisch) über die einzelnen Stufen gleichförmig in das raumzentrierte kubische Gitter des Ferrits (Achsenverhältnis  $1 : 1$ ) übergeht. Die Raumgitter der einzelnen Stufen sind: 1. Austenit, flächenzentriert kubisch oder raumzentriert tetragonal mit dem Achsenverhältnis  $1 : \sqrt{2}$ , 2.  $\alpha$ -Martensit, raumzentriert tetragonal mit dem Achsenverhältnis  $1 : 1,04$ , 3.  $\beta$ -Martensit, raumzentriert kubisch, 4. Ferrit, raumzentriert kubisch.

Die Härtung der Stähle besteht darin, daß die letzten Umwandlungen ganz oder teilweise übersprungen werden. Die größte Härte erhält man, wenn die erste Stufe der Umwandlung verläuft, die anderen jedoch nicht eintreten. Kühl man rascher ab, so daß Austenit im Stahl verbleibt, so wird der Stahl nicht so hart. Das gleiche tritt ein, wenn bei langsamer Abkühlung die Umwandlung bis zum  $\beta$ -Martensit oder zum Perlit (Troostit) erfolgt. Die Härte des  $\alpha$ -Martensits setzt sich aus folgenden Faktoren zusammen:

Natürliche Härte des Ferrits	225
Zuwachs infolge Kornverfeinerung	80
Zuwachs infolge des Spannungszustandes	150
Zuwachs infolge Aufweiterung des Raumgitters durch die Kohlenstoff-Atome	225
Gesamthärte des Martensits	680

Für die Entstehung der gefährlichen Risse beim Härtung macht Honda in erster Linie die Volumenänderungen bei der Umwandlung des Austenits in  $\alpha$ -Martensit verantwortlich. Die thermischen Spannungen sind dagegen von untergeordneter

Bedeutung. Daß auch im gehärteten Stahl noch erhebliche Spannungen verbleiben, läßt sich bei gehärteten Rundstäben durch Abschleifen der Randzone und Messen der Längenänderungen feststellen. So ergab sich, daß der Kern des gehärteten Stabes unter Zugspannungen, die Mantelzone unter Druckspannungen steht.

Prof. Dr.-Ing. Ludwijk, Wien: „Die Bedeutung räumlicher Spannungszustände für die Werkstoffprüfung.“

Dr.-Ing. E. Siebel, Düsseldorf: „Technische Stauchprobleme.“

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Berlin, 9. Dezember 1927.

Vorsitzender: Dr. Masing, Berlin.

Prof. W. Guertler, Berlin: „Säurefeste Legierungen.“

Theoretische Erwägungen führen dazu, für säurefeste Legierungen solche Metalle zu wählen, die Mischkristalle miteinander bilden. Nur die Mischkristalle gestatten ein einphasiges Gefüge der Legierung, die Vermeidung von Potentialdifferenzen und von katalytischen Angriffsbeschleunigungen, bei Mischkristallen kann sich eine kontinuierlich haftende Schutzhaut bilden und bei Zusatz eines edleren Metalls erfolgt eine Verbesserung durch Eintritt widerstandsfähiger Atome in das Raumgitter eines weniger beständigen Atoms. Man muß, wenn man säurefeste Legierungen haben will, aus der Menge derjenigen Metalle diejenigen aussuchen, die besonders geeignete Eigenschaften haben. Die Edelmetalle sind wegen ihres hohen Preises meist ausgeschlossen und sollen ja durch Legierungen ersetzt werden. Von den hochschmelzenden Halbedelmetallen sind Molybdän, Wolfram und Tantal für die Herstellung von Legierungen meist zu teuer, auch sind ihre Schmelzpunkte zu hoch. Von den hochschmelzenden Schwermetallen kommen Eisen, Kupfer, Nickel und evtl. Kobalt in Frage, von den niedrigschmelzenden Schwermetallen Zink, Zinn und evtl. Cadmium, von den Leichtmetallen Magnesium und Aluminium. Betrachten wir diese Metalle nach ihrem Legierungsverhalten, so sehen wir, daß Gold eine vollständige Mischkristallreihe mit Kupfer, Platin und Palladium bildet. Silber gibt vollständige Mischkristallbildung mit Gold und Palladium, Kupfer nur mit Mangan und Nickel, Nickel nur mit Eisen und Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer und Palladium, Eisen mit Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel. Bei Zink hört die Mischkristallbildung auf, d. h. wir können keine säurefesten Zinklegierungen darstellen. Das gleiche gilt für Antimon und Zinn. Diese drei Metalle scheiden also als Ausgangsmaterialien aus, wenn wir säurefeste Legierungen erhalten wollen. Auch dem Aluminium können wir nicht die Eigenschaften säurefester Legierungen geben, ebenso nicht Magnesium. Wenn wir von den Edelmetallen absehen, bleibt als Ausgangsmaterial für die Herstellung säurefester Legierungen nur Eisen, Nickel und Kupfer übrig, evtl. noch Silber. Kobalt könnte man wegen der dem Nickel sehr verwandten Eigenschaften auch nehmen, aber der Preis ist zu hoch. Gehen wir von Eisen-Nickel- und Nickel-Kupfermischungen aus, so können diese Ausgangspunkt für die weiteren Legierungen werden, zu denen dann die anderen Metalle, die oben als mischkristallbildungsfähig genannt wurden, als Zusatz genommen werden können. Jeder Zusatz führt der Legierung eine Beständigkeit gegen die Chemikalien zu, gegen die er selbst beständig ist. Man kann nicht hoffen, eine Universallegierung zu finden, die allen Chemikalien widersteht, weil die Verwandtschaftsreihe der Metalle zu den verschiedenen Elementen verschieden ist. Man muß nach Metallen suchen, die mit dem Angriffsmittel Verbindungen liefern, die unlöslich sind, und mit dem Ausgangsmetall Mischkristalle bilden. Zusätze, die nicht unter Mischkristallbildung aufgenommen werden, können nur mechanische, elektrische oder magnetische Eigenschaften verbessern, chemisch aber nur die guten Eigenschaften eines Ausgangsmaterials ungestört lassen. Durch kleine Zusätze, die die Haftfestigkeit und Kontinuierlichkeit der Schutzhaut beeinflussen können, werden oft gute Ergebnisse erzielt. So wird in Amerika in neuerer Zeit ein kleiner Zusatz von Kupfer zum Stahl genommen, wodurch die Widerstandsfähigkeit sehr erhöht wird. Die durch theoretische Ableitungen gefundenen Grundsätze sind in den praktischen Legierungen meist verwirklicht. Legierungen von Kupfer-Nickel-Eisen und

Kupfer-Mangan-Eisen sind in der Praxis noch nicht sehr ausgenutzt, ebensowenig die Kobaltlegierungen. Die geringe Verwendung des Vanadiums entspricht seiner chemisch unedlen Natur, es kommt als Zusatzmetall auch nur für Nickel und Eisen in Frage. Chrom ist wichtig als Zusatz für Eisen, Nickel und Eisen-Nickellegierungen, Molybdän kommt in Frage als Zusatz für Kupfer und Nickel, Kobalt als Zusatz für Kupfer und Molybdän. Das technisch wichtigste System ist Chrom-Nickel-Eisen. —

Dr. Wiederholt, Berlin: „Korrosionsfeste Legierungen.“

Neben der chemischen Zusammensetzung und dem Gefüeaufbau beeinflussen noch eine Reihe anderer Faktoren die Korrosionsbeständigkeit der Metalle und Legierungen, so die Oberflächenbeschaffenheit, die mechanische und thermische Behandlung und die Herstellungsart. Welchen Einfluß die Herstellungsart auf die Eigenschaften der Legierungen hat, zeigt der Vergleich von natürlichem und künstlichem Monelmetall. Die Wärmebehandlung der Legierungen ist überaus wichtig, wenn Bestandteile als Zusatz oder Verunreinigungen vorhanden sind, deren Löslichkeit von der Temperatur abhängig ist. Als Beispiel hierfür erwähnt der Vortr. den Siliciumgehalt des Aluminiums. Silicium ist bei Zimmertemperatur in Aluminium 0,2% löslich, bei 300° 0,5%, bei 700° 1,2%. Beim Abschrecken bleibt das Silicium im Aluminium gelöst, und die Korrosionsbeständigkeit ist dann gut. Durch Anlassen werden Legierungen unbeständiger. Auch das Ausglühen übt einen schädlichen Einfluß auf die Beständigkeit aus, wie am Eisen ersichtlich. Die VM-Stähle sind im abgeschreckten Zustand von höherer Korrosionsfestigkeit als im ausgeglühten Zustand. An Kupfer-Zinn-Bronzen zeigt Vortr. den Grenzfall, der durch Abschrecken und Homogenisieren durch Abkühlen erreicht werden kann. Metalle, die vor dem Ausglühen bearbeitet werden, zeigen Rekristallisation und damit eine Änderung der Korngröße; im allgemeinen wächst mit der Korngröße die Beständigkeit des Materials gegen Korrosion. Poröses Material neigt stärker zur Korrosion, umgekehrt sind aber auch Fälle bekannt, bei denen ein günstigeres Verhalten des bearbeiteten Materials, das unbeständig sein sollte, auftrat. Durch Messung des Widerstandes während des Korrosionsvorganges sind Deckschichten nachgewiesen worden. Der Korrosionsvorgang, der unter Bildung der Deckschichten vor sich geht, ist als dynamisch-chemisches Gleichgewicht aufzufassen, das von zahlreichen Faktoren abhängig ist. Der Einfluß des Sauerstoffs macht sich geltend, wenn das Metall-Anion in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorkommt. Sauerstoff wirkt beschleunigend auf die Korrosionswirkung bei Eisen in wässrigen Lösungen. Die Konzentration des Mediums macht sich in vielen Fällen auch geltend. Zink kann in schwächerer Schwefelsäure ohne Lösung aufbewahrt werden, bei Verstärkung der Konzentration wird das Metall jedoch gelöst. In wässriger, schwach alkalischer Lösung bilden sich Deckschichten auf Aluminium, die verschwinden, sobald die Alkalität der Lösung zunimmt, usw. Chlor wirkt am stärksten korrosionsbeschleunigend, anderseits kann Chlor peptisierend auf die Deckschicht wirken. Eine wesentliche Beeinflussung der Deckschichten findet durch die Zusammensetzung des Metalls statt. Die Bildung von Deckschichten wirkt auch günstig, so haben sich Eisen-Siliciumlegierungen mit 8% Silicium gut bewährt. Gute Säurebeständigkeit zeigt Rotaxit, eine Aluminium-Siliciumlegierung. Durch Zusatz von Blei kann man die Widerstandsfähigkeit der Bronze gegen Grubenwasser erhöhen. Bei 60–40 Messing kann durch Zusatz von Arsen eine Verbesserung erzielt werden. Oft genügen ganz kleine Mengen, so ist schon von Guertler auf die Verbesserung des Eisens durch geringe Kupferzusätze hingewiesen worden, Willards hat eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit des Zinks durch Kupferzusatz hervorgehoben, Arsenzusatz hat sich bei Messing für Kondensatorröhren bewährt, Antimonzusatz verleiht dem Aluminium eine gute Beständigkeit gegen Seewasser. Durch die günstige Ausbildung von Deckschichten wird ein wirksamer Korrosionsschutz erreicht. Sehr häufig wird die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen durch eine Versteuerung erkauf. Will man billigere Legierungen benutzen, muß man auf allgemeine Korrosionsbeständigkeit verzichten und Legierungen verwenden, die gut haftende Deckschichten gewährleisten.