

„Eine neue bromometrische Phosphorsäurebestimmung.“

Die Phosphormolybdänsäure liefert mit Pyridin, Chinolin und Chinolinderivaten schwerlösliche Anlagerungsverbindungen. Gewählt wurde zwecks analytischer Auswertung als basische Komponente das titrierbare o-Oxychinolin. Die Empfindlichkeit der Phosphormolybdän-o-oxychinolat-Fällung beträgt 1 : 7000000. In dem aus der salzsauren Lösung gefällten Komplex, der drei o-Oxychinolinmoleküle auf je ein Atom Phosphor enthält, wird nach dem Auflösen in einem Alkohol-Salzsäure-Gemisch die organische Komponente bromometrisch nach R. Berg titriert. Die Methode eignet sich ganz besonders zur Bestimmung geringer Phosphormengen.

Diskussion:

Die Herren F. Feigl, L. Wolf, A. Schleicher, L. da Rocha-Schmidt.

Prof. Dr. Wislicenus, Tharandt: „Bestimmung kleinster Mengen von schwefliger Säure in Luft.“

Vortr. bestimmt schweflige Säure, indem er die Luft durch Intensivwaschflaschen saugt, die eine Chromsäurelösung enthalten, bis die Lösung eine graugrüne Färbung angenommen hat, und dann den reduzierten Anteil der Chromsäure mit Hilfe eines Doppelkeil-Colorimeters bestimmt. Er zeigt im Lichtbild die Anordnung eines Aspirators, der es gestattet, automatisch die Luft bei verschiedenen Windrichtungen nach Oktanten getrennt zu analysieren.

Diskussion:

Die Herren F. Hahn, W. Böttger.

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. W. I. Müller, Wien.

Geschäftliche Sitzung:

Bericht des Vorsitzenden über die Entwicklung der Fachgruppe. Die Mitgliederzahl ist von 270 auf 330 gestiegen. Die Rundfrage betreffs Feststellung von Vortragsthemen hatte das Ergebnis, daß für nächstes Jahr Vorträge über ein größeres Verhandlungsthema in Aussicht genommen werden. Die Wahlen ergaben Wiederwahl des Herrn Dr. H. Kühne, Wiesdorf, als stellvertretenden Vorsitzenden und des Herrn Prof. Dr. Hönigschmid, München, als stellvertretenden Schriftführer.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. W. Klemm, Hannover: „Über die Ammoniakate einiger Trihalogenide.“ (Versuche von E. Tanke u. J. Rockstroh.)

Es werden die Ammoniakate der Aluminiumhalogenide, der Indiumtrihalogenide und des Samariumtrichlorids tensimetric, calorimetric und zum Teil raumchemisch untersucht. Es ergibt sich für alle Verbindungen eine große Anzahl sehr beständiger Ammoniakate. Die allgemeine Regel, daß die Beständigkeit eines Ammoniakates mit der Ladung und mit fallendem Radius des Kations wächst, zeigt sich durchweg bestätigt: Die Ammoniakate der Halogenide der dritten Gruppe sind durchweg beständiger als die der zweiten Gruppe, Aluminiumtrichlorid bildet stabilere Ammoniakate als  $\text{SmCl}_3$ .

Besonders besprochen werden die Ammoniakate der Aluminium- und Indium-Trihalogenide; denn bei den wasserfreien Halogeniden dieser Elemente zeigt sich ein sprunghafter Übergang vom Ionengitter zum Molekülgitter zwischen Aluminiumchlorid und -bromid und zwischen Indiumbromid und -jodid. Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit dem allgemeinen Verhalten von Molekül- und Ionengitter bei der Addition von Dipolen zeigt, daß die gefundenen Ergebnisse durchaus den Erwartungen entsprechen. Besonders hervorzuheben ist, daß die bisherigen Versuche stark dafür sprechen, daß das Monamin des ein Ionengitter bildenden Aluminiumchlorids sich von einem hypothetischen Molekülgitter des  $\text{AlCl}_3$  ableitet, während das Aluminiumtrichlorid-Triamin wieder ein Derivat eines Ionengitters ist. Mit der Anlagerung einer größeren Anzahl von Addenden werden die Derivate von Molekül- und Ionengittern identisch. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Wärmetönung, die zur Überführung des  $\text{AlCl}_3$ -Ionengitters

in ein Molekülgitter notwendig ist, bei Zimmertemperatur 10–15 Cal. betragen dürfte.

Diskussion:

Die Herren Ruff, Stock.

W. Ahrens, Leipzig: „Studien über die Fällung von Quecksilber- und Cadmiumsulfid, einzeln und aus gemeinsamer Lösung.“

Die Studien bilden eine Fortsetzung der Arbeit: „Über einige Fälle von induzierten Fällungen“ (diese Ztschr. 38, 802 [1925]). Die seitdem ausgeführten Versuche beziehen sich zunächst auf die Frage, ob es zur Bildung eines „Mischsulfids“ mit den früher charakterisierten abweichenden Eigenschaften (vgl. auch LIEBIGS Ann. 453, 315 [1927]) kommt, wenn aus einer Mischung beider Sole die Sulfide zusammen ausgeflockt werden. Dies ist nicht der Fall. Dagegen entsteht ein „Mischsulfid“, wenn nur ein Sulfid als Sol vorliegt und das andere in dem Sol des ersteren als Lösungsmittel gefällt wird. — Die weiteren Versuche beziehen sich auf die Frage, ob eine Adsorption von Schwefelwasserstoff an  $\text{HgS}$  und von  $\text{Cd}$ -ion an  $\text{HgS}$  nachweisbar ist. Die Werte, die sich für die Mengen der adsorbierten Stoffe ergeben, sind so klein und überschreiten die Fehlergrenze so wenig, daß besonders die Adsorption von Schwefelwasserstoff an  $\text{HgS}$  nicht direkt erwiesen ist. Die Peptisierbarkeit von  $\text{HgS}$  durch Schwefelwasserstoff spricht allerdings dafür. Mit mehr Berechtigung kann die Adsorption von  $\text{Cd}$  an  $\text{HgS}$  als erwiesen gelten; aber auch diese ist recht klein. —  $\text{CdS}$  zeigt bei der Fällung aus saurer Lösung starke Übersättigung. Durch Impfen mit festem  $\text{CdS}$  läßt sich auch in Fällen, in welchen selbst bei langem Warten keine Abscheidung entsteht, sogar aus stark sauren Lösungen weitgehende Ausfällung des  $\text{Cd}^{++}$  erreichen. In diesem Zusammenhange ist die Frage geprüft worden, ob  $\text{Cd}^{++}$  auch aus 2- bzw. 3-norm.-Salzsäure unter gleichem Schwefelwasserstoffdruck bis zu gleichen oder verschiedenen Endkonzentrationen von  $\text{Cd}^{++}$  ausgefällt wird, wenn zur Aufhebung der Übersättigung a)  $\text{CdS}$ , b)  $\text{HgS}$  (innerhalb der Lösung gebildet) oder c)  $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$  (das dabei in  $\text{HgS}$  übergeht) zugesetzt wird. Die Versuche ergeben, daß die Endkonzentrationen je nach der Dauer der Fällung stark schwanken, daß sie aber in den Fällen a) und b) nicht eindeutig tiefer liegen als im Falle c). — Die vorstehenden Versuche haben schließlich zur Prüfung der Annahme geführt, daß das Mitausfallen von  $\text{CdS}$  (aus einer  $\text{Cd}^{++}$  und  $\text{Hg}^{++}$  enthaltenden Lösung) sich vermeiden lassen werde, wenn die Konzentrationen von  $\text{Cd}^{++}$  und Schwefelwasserstoff hinreichend niedrig gehalten werden. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigen lassen. Das Mitausfallen tritt auch unter solchen Umständen ein, und zwar in steigendem Maße mit wachsendem Quotienten:  $\text{Cd}/\text{Hg-Salz}$ . Außerdem findet das Mitausfallen in stärkerem Maße statt, wenn die Fällung aus einer Lösung mit höherer  $\text{HCl}$ -Konzentration vorgenommen wird.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der früher gegebenen Deutung für das abweichende Verhalten eines „Mischsulfids“ von  $\text{CdS}$  und  $\text{HgS}$  bei der Behandlung mit einem Reagens, durch welches das eine oder das andere Sulfid sollte entzogen werden können.

Diskussion:

Die Herren Feigl, Böttger.

Prof. Otto Ruff, Breslau: „Fortschritte in der Chemie des Fluors.“

Gemeinsam mit W. Olbrich hat Vortr. die Messung der Siedetemperaturen der schwer flüchtigen Fluoride zu einem gewissen Abschluß gebracht. Es wurden die Dampfdruckkurven der Fluoride des  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{Pb}$  festgelegt. Als das am höchsten siedende Fluorid erwies sich Strontiumfluorid.

Zusammen mit Ernst Ascher wurden die zum Teil noch unbekannten Fluoride der Platin- und Eisenmetalle dargestellt und untersucht, insbesondere  $\text{RhF}_3$ ,  $\text{PdF}_3$  und  $\text{CoF}_3$ .

Mit Joseph Fischer und Fritz Luft aber gelang die Darstellung des Stickstoff-3-fluorides, eines farblosen Gases, das sich unter Atmosphärendruck bei etwa  $-120^\circ$  ver-

flüssigt und unter  $-120^\circ$  schmilzt. Es ist von bemerkenswerter Beständigkeit.

#### Diskussion:

Die Herren Stock, Schall.

Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag: „Der Prozeß des Kalkbrennens.“ (Ein Beitrag zur Kenntnis heterogener Gleichgewichte.)

Das Kalkbrennen ist kein so einfacher Vorgang, wie fast allgemein angenommen wird. Es wird das Verhalten und die Charakteristik folgender Reaktionstypen besprochen: A)  $\text{MeCO}_3$  (kristallisiert)  $\rightarrow \text{MeO}$  (kristallisiert) +  $\text{CO}_2$  (Gas). B)  $\text{MeCO}_3$  (kristallisiert)  $\rightarrow \text{MeO} \cdot n\text{CO}_2$  (kristallisiert) +  $(1-n)\text{CO}_2$  (Gas), wobei  $\frac{1}{n}$  eine konstante, ganze positive Zahl darstellt.

C)  $\text{MeCO}_3$  (kristallisiert)  $\rightarrow \text{MeO} \cdot x\text{CO}_2$  (kristallisiert) +  $(1-x)\text{CO}_2$ , wobei  $x$  einen echten Bruch mit zwischen zwei bestimmten Grenzen kontinuierlich variablen Werten bedeutet. D) Die Reaktionen, an denen amorphe Stoffe teilnehmen. E) Reaktionen, die typische die Gleichgewichtseinstellung verzögernde Momente enthalten. Hierauf werden die wesentlichsten Ergebnisse der von M. L e w i n t e r ausgeführten zahlreichen Versuchsreihen über die statischen und dynamischen Erscheinungen bei dem thermischen Zerfall des Calciumcarbonats mitgeteilt und ebenso auch die röntgenspektroskopischen Aufnahmen, die J. B ö h m an diesen Präparaten ausgeführt hat. Auf Grund dieses experimentellen Materials werden die einzelnen Teilvorgänge und ihre Gesetzmäßigkeiten abgeleitet. Hierbei kommt der Fähigkeit des Calciumcarbonats, mit Calciumoxyd feste homogene Phasen variabler Zusammensetzung zu bilden, erhöhte Bedeutung zu, ebenso auch der Tatsache, daß gesunde, unangegriffene Kristalle des Calciumcarbonats mit nachweisbarer Geschwindigkeit kein Kohlendioxyd abgeben, wenn der über ihnen lastende Kohlendioxyddruck nicht um einen bestimmten Wert niedriger ist, als der zugehörige Gleichgewichtsdruck.

#### Diskussion:

Die Herren W. I. Müller, Stock, Jäneck e, Ruff u. a.

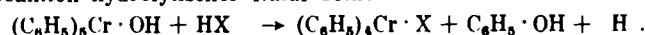
Dr. L. Wolf, Berlin: „Über die Oxyde des Phosphors und ihre genetischen Beziehungen.“

Man kann die Oxyde des Phosphors in zwei Gruppen einteilen, und zwar: I. in jene, welche durch Synthese aus den Elementen entstehen (die nicht mit Sicherheit identifizierten niederen Oxyde des Phosphors — die Phosphorsuboxyde —, das Phosphortrioxyd und unter Umständen das Phosphorpentoxyd), und II. in jene, die durch Zersetzung bzw. Oxydation des Phosphortrioxyds gebildet werden ( $\text{P}_2\text{O}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). — Die unter I. aufgezählten Oxyde kann man in zwei weitere Gruppen unterteilen, und zwar: a) in Oxyde, die nur durch Reaktion von Phosphordampf mit Sauerstoffgas entstehen (zu diesen gehören die Phosphorsuboxyde und das Phosphortrioxyd), während b) das Phosphorpentoxyd mit größter Wahrscheinlichkeit auch durch Reaktion von festem (rotem) Phosphor mit Sauerstoffgas gebildet werden kann. — Welches von den unter I a aufgezählten Oxyden sich bildet, ist vom Druck abhängig. Bei Drucken bis etwa 0,5 mm entsteht bei langsamer Oxydation aus Sauerstoffgas und Phosphordampf Phosphorsuboxyd. Bei höheren Sauerstoffdrucken entsteht Phosphortrioxyd. — Verbrennt man Phosphor in reinem Sauerstoff, so muß man, um Phosphortrioxyd in nennenswerten Mengen zu erhalten, bei einem Druck von etwa 1 mm verbrennen. Bei höheren Drucken entsteht zwar auch Phosphortrioxyd als Zwischenprodukt, infolge des unter diesen Umständen herrschenden großen Sauerstoffüberschusses erfolgt aber sofort weitere Oxydation zu Phosphorpentoxyd. Jeder Sauerstoffkonzentration bei einem konstanten Verbrennungsgasverbrauch entspricht ein bestimmter günstigster Druck, bei dem die höchsten Ausbeuten an Phosphortrioxyd erzielt werden können. — Das Phosphorpentoxyd entsteht, wie oben gezeigt, durch Oxydation von Phosphortrioxyd mit überschüssigem Sauerstoff oder durch Verbrennung von rotem

Phosphor, wenn die Verbrennung so geleitet wird, daß ein Verdampfen des Phosphors in größeren Mengen unmöglich ist. — Das Phosphortetroxyd entsteht durch thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds. Mit steigendem Druck sinkt die dazu notwendige Zersetzungstemperatur.

Prof. Dr. Fr. Hein, Leipzig: „Über die abnorme Salz- bildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds und eine eigenartige Wasserstoffbindung.“

Unter den Problemen, die die Auffindung der Organochromverbindungen mit sich brachte, war die abnorme Salz- bildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds — Übergang in Tetraphenyl-chromsalze  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{OH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{X}$  — vielleicht das interessanteste. Es ist gelungen, die eigenartige Reaktion in einer großen Reihe von Fällen, etwa 38, wieder festzustellen. Nicht minder wichtig war auch die etwa zehnmalige Ermittlung normaler Umsetzungen zu Pentaphenylchromsalzen. Gewöhnlich scheint die normale Reaktion am ehesten mit schwachen Säuren zu erfolgen, doch sind Ausnahmen vorhanden, und außerdem machen sich auch andere Einflüsse, wie die Beschaffenheit des Reaktionsmediums, geltend. Entgegen früheren Beobachtungen führte die eingehendere Untersuchung zu der Erkenntnis, daß die eliminierte fünfte  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe auch bei völligem Ausschluß oxydierender Agenzien stets quantitativ in Phenol überging, wofür nur genügend Wasser bzw. andere aktiven Wasserstoff enthaltende Substanzen zugegen waren. Demnach mußte die abnorme Reaktion hydrolytischer Natur sein:



Der hiernach zu erwartende Wasserstoff wurde nie beobachtet. Ein Verbrauch durch Reduktion eines Teiles des gebildeten  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{X}$  konnte auch nicht stattfinden, da dieses Salz gleichfalls quantitativ faßbar war. Es blieb somit nur die Möglichkeit, eine atomare Fixierung des Wasserstoffs am Tetraphenyl-chromsalz selbst anzunehmen:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \frac{\text{H}}{\text{X}}$ . Dies bedeutet aber keine Analogie etwa mit  $\text{R}_3\text{N} \cdot \frac{\text{H}}{\text{X}}$ , denn beim Erhitzen erfolgt z. B. keine Abspaltung von HX. Das Eigentümliche dieser Wasserstoffbindung ließ vorübergehend Zweifel an der Konstitution des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{OH}$  aufkommen; die völlig äquivalente Bildung von Tetraphenyl-chromsalz und Phenol war ebenso möglich bei Formulierung der Base als Tetraphenyl-chromphenolat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$  (Diff. 1 H!). Diese Bedenken wurden dadurch entkräftet, daß es gelang, mit Phenol aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{OH}$  einerseits und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{OH}$  andererseits deutlich verschiedene Salze  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (Schmp.  $129,5^\circ$ ) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (Schmp.  $144^\circ$ ) herzustellen. Wir bemühten uns jetzt, den rätselhaften Wasserstoff direkt nachzuweisen, was schließlich unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen mit Hilfe von Methylenblau gelang, wenn auch wegen der Empfindlichkeit der Substanzen eine quantitative Erfassung nicht durchführbar war. Der Wasserstoff befindet sich tatsächlich am Tetraphenyl-chromsalz, doch war das dehydrierte Produkt in bezug auf Farbe, Schmelzpunkt und analytisches Verhalten nicht merklich vom ursprünglichen Tetraphenyl-chromsalz verschieden. Dieser Befund konnte nun dadurch bestätigt werden, daß es umgekehrt gelang, an die dehydrierten Präparate annähernd im berechneten Umfang durch Palladium aktivierten Wasserstoff anzulagern, und zwar wiederum ohne ersichtliche Eigenschaftsänderungen.

#### Diskussion:

Herr Feigl.

Dir. A. Simon, Stuttgart: „Aus der Komplexchemie des Lithiums.“ (Referat fehlt.)

#### Diskussion:

Die Herren Pfeiffer, Schneider.

Prof. Dr. E. Jäneck e, Heidelberg: „Mischkristalle, Lösungen und Schmelzen im System  $(\text{K}, \text{NH}_4)(\text{Cl}, \text{NO}_3)$ .“

Das reziproke Salzpaar  $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  umfaßt vier einzelne Salze. Mit Ausnahme von KCl kommen

diese in mehreren Modifikationen vor.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hat zwei verschiedene Modifikationen, für  $\text{KNO}_3$  werden meist auch nur zwei Modifikationen angenommen, dabei wurde aber vom Vortragenden bereits 1915 eine dritte Modifikation gefunden, und Bridgman stellte außer diesen dreien noch eine vierte fest, die nur unter Druck beständig ist. Von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  kennt man fünf Modifikationen. Von den vier binären Salzsystemen ist das der beiden Kalisalze das einfachste, dann das der beiden Ammonsalze. Die Zustandsdiagramme wurden im Bilde gezeigt. Bei dem System der beiden Chloride bilden sich von den Schmelztemperaturen bis zur Umwandlungstemperatur des reinen Chlorammons Mischkristalle in jedem Verhältnis zwischen  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , also nur eine Art Bodenkörper in wäßrigen Lösungen. Unterhalb des Umwandlungspunktes des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerlegen sich diese Mischkristalle in wachsendem Umfang unter Bildung zweier Arten von Mischkristallen. Beide sind regulär und kristallisieren wie die beiden Formen des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Kochsalzgitter und im Cäsiumchloridgitter. Am verwirkeltsten ist das System der beiden Nitratre; die fünf Umwandlungspunkte des Ammonnitrats und die eine gewöhnlich beobachtete des Kaliumnitrats führen zu sechsfacher Änderung in der Art der auftretenden Mischkristalle. Am beachtenswertesten ist die der allgemeinen Regel nicht folgende Erhöhung der einen Umwandlungstemperatur des Ammonnitrates von  $85^\circ$  auf  $110^\circ$  auf Zusatz von Kaliumnitrat und wechselseitig die des Kaliumnitrats bei Aufnahme von Ammonnitrat. Dieses führt dazu, daß bei Temperaturen bis über  $100^\circ$  in wäßrigen Lösungen Mischkristalle nach Ammonnitrat auftreten können, die bis zu 50 Mol.-%  $\text{KNO}_3$  enthalten, und Mischkristalle nach  $\text{KNO}_3$ , die bis zu 20 Mol.-%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  haben. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Schmelzpunktsbestimmungen unter Druck, von Abkühlungskurven und Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt. Die Löslichkeit des reziproken Salzpaars wurde bei den Temperaturen von  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ$  sehr ausführlich untersucht. Die gefundenen Ergebnisse wurden bildlich wiedergegeben, ferner wurde das Schmelzbild herangezogen und alsdann ein vollständiger Überblick über alle Lösungen von  $0^\circ$  bis zu den Schmelzen gegeben.

Dr.-Ing. Paul H. Prausnitz, Jena: „Versuche mit explosiven Gasgemischen.“

Seit Davy ist die Verwendung von Metalldrahtgaze zur Verhinderung der Entzündung schlagender Wetter bekannt. Martienssen hat kürzlich an deren Stelle poröse Scheidewände aus gesintertem Glas benutzt.

Es wurde versucht, Rückschlagventile nach dem Grundsatz der Glasfiltergeräte herzustellen, wobei Glasfilterplatten verschiedener Porenweite in Glasröhren eingeschmolzen worden sind. Leuchtgas-Luftgemische schlagen durch grobe Filterplatten mit etwa  $100\ \mu$  Porenweite nicht zurück und löschen an ihnen aus. Stärker explosive Mischungen, wie Leuchtgas-Sauerstoff, Wasserstoff-Sauerstoff können bei zunehmender Brisanz der Explosion zurückschlagen, werden aber dann von feineren Filterplatten mit  $20\text{--}30\ \mu$  Porenweite angehalten. Will man gleich nach einer solchen Explosion wieder zünden, so gelingt das nicht, denn das Gasgemisch brennt in den Poren des Filters weiter, nach dem Grundsatz der Bone'schen Oberflächenverbrennung. Dadurch sind Glasfilter in ihrer Haltbarkeit gefährdet.

Wenn man die entsprechenden Ventile aus Quarzglas mit Quarzfilterplatten macht, so tritt dieselbe Schutzwirkung auf. Man kann den Verlauf der Reaktion mit dem Auge verfolgen, insbesondere den Übergang von der gewöhnlichen Gasverbrennung zur Oberflächenverbrennung. Die Hitzebeständigkeit der Quarzfilter genügt völlig.

Die gasanalytischen Messungen wurden zum großen Teil mit einem Zeiss'schen Interferometer nach Löwe ausgeführt.

Prof. Dr.-Ing. A. Koenig, Karlsruhe: „Über die Bildung von Hydrazin aus Ammoniak in der elektrischen Entladung.“

Vortr. bespricht den Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung der elektrischen Entladung (Elektronenstoß) auf zu-

sammengesetzte Gase und berichtet kurz über eine noch im Gang befindliche Untersuchung über die Umsetzungen von reinem Ammoniak bei Durchströmung eines gekühlten Lichtbogens, wobei nach Tiefkühlung der Hauptmenge des unzersetzten Ammoniaks und Wiederverdampfen desselben Hydrazin als Reaktionsprodukt im Rückstande qualitativ und titrimetrisch nachgewiesen wurde.

### III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender:

Wirkl. Staatsrat Prof. Dr. B. Walden, Exz., Rostock.

(Anwesend etwa 200 Teilnehmer.)

#### Geschäftliche Sitzung:

Neuwahl des Vorstandes. Die beiden Beisitzer, Dr. Dressel und O. Schmidt, der Kassenwart, Dr. F. Merck, Darmstadt, der 2. Schriftführer, Prof. Scheibler, Berlin-Charlottenburg, werden wiedergewählt.

Prof. Skita, Hannover, schlägt Wiederwahl des ersten Schriftführers, Prof. Dr. Brand, vor, doch bedauert dieser, an der Annahme der Wiederwahl verhindert zu sein. An seiner Stelle wird Prof. Straus gewählt.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. B. Helferich, Greifswald: „Trityläther<sup>1)</sup> in der Chemie der Zucker.“

Äther des Triphenylcarbinols, des Tritanols, lassen sich einfach herstellen durch Einwirkung von Tritylchlorid auf Alkohole in Pyridin. Diese Äther sind gegen Alkali bis zu  $100^\circ$  und darüber beständig, sie werden durch Säuren verseift, durch Phosphorpentachlorid oder Bromid in die entsprechenden Alkylhalogenide und Tritylhalogenid gespalten. Primäre alkoholische Hydroxyle reagieren bei der Tritylätherdarstellung besonders leicht, nach den bisherigen Erfahrungen an Polyhydroxylverbindungen ausschließlich.

Durch Übertragung dieser Reaktionen auf die Glucose ist eine Reihe von wohldefinierten Glucosederivaten zugänglich geworden, die bisher zu folgendem verwandt werden konnten: An partiell acylierten Glucosen konnte Acylwanderung festgestellt und durch Beobachtung der Drehungsänderung verfolgt werden. — Abbauprodukte der Monomethylstärke (R. Kuhn) und der Melibiose (Haworth) konnten mit Verbindungen der Glucose identifiziert werden. Partiiell acylierte Glucosen definierter Konstitution, z. B. auch Phosphorsäureester, sind synthetisch darstellbar. — An Derivaten des  $\alpha$ -Methylglucosids und des  $\beta$ -Methylglucosids wurde die Empfindlichkeit der  $\alpha$ -Glucosidase und der  $\beta$ -Glucosidase gegen Änderungen der Konstitution des Substrats geprüft, ebenso bei Glucosederivaten die Gärfähigkeit untersucht. — Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Derivaten der 6-Halohydrine der Glucose ließen sich Derivate einer neuen ungesättigten Anhydroglucose, des 5-6-Glucosens gewinnen. Diese lassen durch ihr Verhalten einen direkten Beweis für die 1-5-Sauerstoff-Brücke, (Amylenoxyd) in den gewöhnlichen Glucosederivaten führen. Sie ermöglichen weiter eine Reihe von bisher ungekannten Umsetzungen der Glucose und von Übergängen zu anderen Kohlehydraten oder einfacheren Verbindungen. — Derivate der Glucose mit freiem 6-Hydroxyl ermöglichen die Synthese einer ganzen Reihe von Disacchariden und Trisacchariden, deren Konstitution durch diese Synthese sichergestellt ist. Unter den so synthetisch hergestellten Disacchariden sind drei, die auch aus Naturprodukten isoliert sind: die Gentiobiose, die Primverose und die Vicianose. — Es wurde das Acetat eines Tetrasaccharids synthetisch dargestellt. — Auch von anderen einfachen Zuckern, so von Mannose und Fruktose, konnten Trityläther in kristallisiertem Zustand gewonnen werden. Dadurch werden ähnliche synthetische Möglichkeiten auch auf andere Zucker übertragen. Hauptziel dieser Synthesen ist, eine nach Konstitution und Konfiguration sichere Grundlage für Kohlehydrate der Natur oder ihre Abbau-Produkte zu schaffen. Schließlich wird die nunmehr schon recht genaue Kenntnis der

<sup>1)</sup> Trityl- = Triphenylmethyl- (s. Beilstein, Bd. V, S. 9 u. a.).