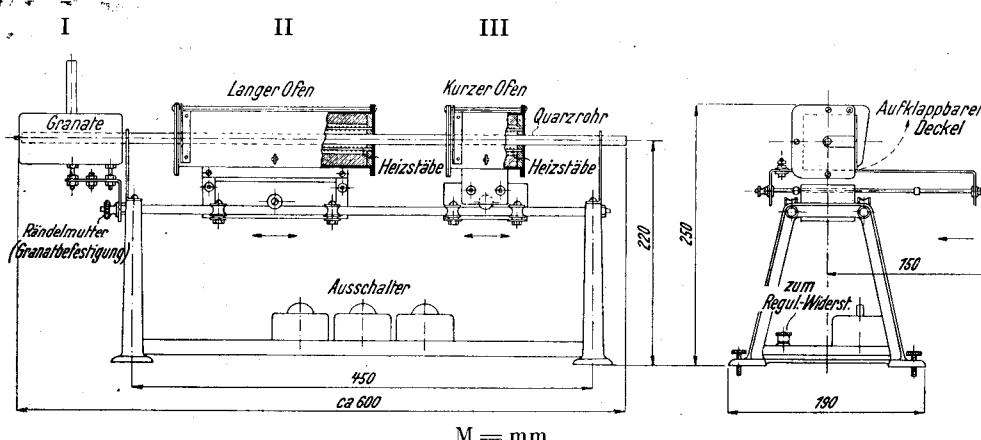


nach rückwärts zu verschieben; das Verbrennungsrohr liegt dann vollständig frei.

Die Granate mit Luftkühler und verschiebbarem Bügel ist ein 10 cm langer³⁾ Hohlkörper zur Aufnahme der Heizflüssigkeit. Als Bad verwenden wir neuerdings wieder Cymol statt Petroleum. Zur Analyse werden nach Einbringen des vorbereiteten Verbrennungsrohres



die Widerstände ganz herausgenommen und die drei Heizkörper eingeschaltet. In 2–3 Minuten beginnt die Röhre in dem Ofen II zu glühen. Durch Regulierung des Widerstandes auf etwa die Mitte hält man das Rohr auf deutliche Rotglut. Erhitzt man auf Weißglut, so biegen sich auch die ausgezeichneten Supremaxverbrennungsrohre von Schott und Genossen. Hält man aber die Temperatur in normalen Grenzen und dreht man das Rohr von Zeit zu Zeit, so sind obige Röhren lange Zeit brauchbar, und Störungen beim Zurückschieben von Ofen II und III treten nicht auf. Das Anheizen der Granate dauert etwa 10 Minuten. Darauf stellt man den geeigneten Widerstand wieder ein. Das Schiffchen mit Substanz bringt man 2 cm vor das rechte Ende des

³⁾ Gründe hierfür siehe Ztschr. angew. Chem. 39, 717 [1926].

langen Ofens II. Ofen III ist dann vom Schiffchen etwa 3–5 cm entfernt. Man heizt diesen sofort zur vollen Rotglut und rückt langsam vor. Sobald der Rand des Heizkörpers das Schiffchen berührt, muß man ganz vorsichtig verfahren. Am Schluß kann man wieder rascher vorwärts rücken. Da bei der Berührung von Ofen II und III eine nicht unmittelbar geheizte Stelle bleibt, schiebt man am Schluß II etwas in Richtung von III. Man kann auf diese Weise die ganze Länge des Rohres gründlich ausglühen.

Zur Bestimmung der Elemente N, S, Cl, Br nimmt man die Granate durch Lösen von zwei Schrauben ab und verbrennt mit Ofen II und III wie sonst mit Gas.

Einige Vorteile des elektrischen Ofens gegenüber der Gasbeheizung sind: Die Temperaturkonstanz der Granate ist leichter zu erreichen und zu halten. Die Verbrennung der Substanzen vollzieht sich gerade für den Anfänger leichter. Ein Zurückschlagen von Substanzdämpfen tritt weniger leicht ein, da die glühende Schicht des Kurzbrenners länger und gleichmäßiger ist als bei Gasbeheizung. Das Arbeiten ist sauberer. Störungen durch Wärmestrahlung, Wasserdampf- und CO₂-Bildung fallen weg. Die Temperatur des Verbrennungsraumes bleibt viel leichter konstant, auch wenn mehrere Apparaturen auf kleinem Raum in Betrieb sind. Die Gründe für ein besonderes Wägezimmer fallen damit weg. Das Arbeiten ist weniger anstrengend und auch mit mehr Apparaturen gleichzeitig durchführbar. Das automatische Vorrücken des Kurzbrenners soll versucht werden.

Der Firma Heraeus sei für die liebenswürdige Be- rücksichtigung unserer Vorschläge bestens gedankt.

[A. 120.]

Über die Einstellung von Lauge.

Von E. J. Kraus, Bodenbach a. E.

Die Einstellung einer Laugelösung für maßanalytische Zwecke geschieht in der Regel durch eine mit Soda gestellte Säurelösung gleicher Stärke. Es wird hierbei üblicherweise so verfahren, daß z. B. 30 ccm der zu stellenden Laugelösung mit der gestellten Säure titriert werden.

Die Berechnung des Norm.-Faktors der Lauge (Stärke derselben etwa $\text{n}/_{10}$) geschieht dann, wenn der Norm.-Faktor der Säure = x und der Verbrauch derselben bei der Titration = a ist, wie folgt:

$$\text{Norm.-Faktor: } \frac{a \cdot x}{30}$$

Ein gleiches Verfahren, das sich nur durch die Anwendung der zu titrierenden Kubikzentimeter Säure, die für die benützte Menge Soda bei der Titration derselben gebraucht wurden, unterscheidet, hat den Vorteil, daß hierbei eine Multiplikation¹⁾ fortbleibt und die Übersicht über die praktischen und rechnerischen Operationen, weil direkt mit der Ursubstanz zusammenhängend, besser ist.

Beispiel:

Stellung der Säure; Stärke etwa $\text{n}/_{10}$.

0,2 g Soda (= 37,74 ccm $\text{l}/_{10}$ -Sodalösung) verbraucht 36,5 ccm Säure.

Stellung der Lauge; Stärke wie oben.

36,5 ccm obiger Säure (= 37,74 ccm $\text{l}/_{10}$ -Säure) verbraucht 38,35 ccm Lauge.

$$\text{Norm.-Faktor: } \frac{37,73}{38,35}$$

¹⁾ Mit dem Norm.-Faktor = x der gestellten Säure.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Bonn a. Rh., 26. bis 28. April 1928.

An der Tagung nahmen etwa 40 Dozenten der Hochschulen Aachen, Bonn, Braunschweig, Gießen, Göttingen, Hamburg, Hannover, Hann.-Münden, Köln, Münster und Jena sowie der holländischen Hochschulen Amsterdam, Delft, Groningen, Rotterdam und Utrecht teil. Ferner waren verschiedene Herren der deutschen und holländischen chemischen Industrie zugegen. Es wurden 21 Vorträge gehalten, davon 7 von holländischen Kollegen. Den Vorsitz führten A. Windaus, F. M. Jaeger, R. Schenck und L. Ruzicka.

W. Klemm, Hannover: „Messungen an Samariumdihalogeniden.“ (Nach Versuchen von J. Rockstroh.)

Es wird der Atombau der seltenen Erden besprochen und versucht, das Auftreten vierwertiger und zweiwertiger Verbindungen an Hand des gegebenen Schemas zu erläutern. Die auf Grund des Atombaues zu erwartenden Eigenschaften finden sich bei den Samariumdihalogeniden durchweg vor. Der Magnetismus entspricht dem des dreiwertigen Europiums. In den sonstigen Moleküleigenschaften zeigt sich eine sehr große Ähnlichkeit mit den Halogeniden des zweiwertigen Strontiums, wie an Hand von Tabellen gezeigt wird. —

E. Wedekind, Hann.-Münden: „Zur Kenntnis substituierter Phenollignine und ihres kryoskopischen Verhaltens.“ (Nach Versuchen von K. Storch und L. Tauber.)

Da ein Einblick in die chemische Natur des Lignins durch die Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln er-

schwert ist, wurde das Studium des Phenollignins begonnen. Aussichtsvoll erschienen besonders diejenigen Abkömmlinge des gewöhnlichen Phenollignins, in welchen sämtliche Hydroxylgruppen durch Acetyl- bzw. Alkylreste verschlossen sind. Das Acetylphenollignin zeigt z. B. eine gegenüber dem Ausgangsmaterial wesentlich erhöhte Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform, Bromoform und Eisessig; außerdem löst sich die Verbindung leicht und reichlich in Aceton, in geschmolzenem Naphthalin und Phenol, sowie in siedendem Benzol. Man konnte also kryoskopische Molgewichtsbestimmungen in Eisessig, Phenol und Bromoform ausführen. In Eisessig (im Vakuumapparat von Kurt Heß in dessen Laboratorium ausgeführt) ergaben sich bei Konzentrationen unter 0,5% auffallend niedrige Molgewichte (250—270); mit steigender Konzentration nimmt das Molgewicht zu und erreicht in 0,8%iger Lösung den dreifachen Wert der angeführten Molgewichte. Alterungerscheinungen, wie sie Kurt Heß bei seinen Molgewichtsbestimmungen von Acetylcellulose in Eisessig beobachtet hat, blieben aus. In Bromoform und Phenol findet man höhere, ebenfalls mit der Konzentration ansteigende Werte; die höchsten Zahlen (über 2000) wurden in geschmolzenem Naphthalin gefunden. Die Analysen (einschl. Methoxyl- und Acetylbestimmungen) führen für das aus Chloroform-Alkohol umgelöste, fast farblose Acetylphenollignin zu der empirischen Formel $C_{38}H_{42}O_{12}$ (3 Acetylgruppen und 2 Methoxylgruppen), wenn man auf Grund der jüngst von Jonas¹⁾ aufgestellten Ligninformel annimmt, daß sich 2 Phenolreste an die 2 Doppelbindungen des genuinen Lignins angelagert haben. Die schwierige Deutung der kryoskopisch gewonnenen Zahlen erfordert weitere eingehende Untersuchungen, die bereits im Gange sind. Die röntgenspektroskopische Prüfung des Acetylphenollignins (ausgeführt von Dr. Meisel, Hannover) führte zu dem vorläufigen Ergebnis, daß diese Substanz als „nicht ganz amorph“ anzusehen ist. —

F. M. Jaeger, Groningen: „Optisch-aktive Komplexsalze des Rhodiums und Kobalts mit Diamino-cyclopentan.“

Vortr. beschreibt die Darstellung des bis jetzt unbekannten 1,2-Diamino-cyclopentans, welche Base, durch Reduktion des Dioxims des Cyclopentandions erhalten, die trans-Konfiguration besitzt, wie durch die Spaltung derselben in die optischen Antipoden bewiesen wurde. Das entsprechende, unspaltbare cis-Derivat wurde bisher nicht erhalten. Zweck der Untersuchung war die Beantwortung der Frage, welches die Änderung der Rotationsdispersion der Triäthylendiamin-Kobalt-Salze sein würde, wenn die drei Äthylendiamin-Moleküle darin nacheinander durch 1, 2 oder 3 Moleküle des d-, des l- und des razemischen Diamino-cyclopentans substituiert werden. Des weiteren: wie groß die Zahl der Isomeren sein wird, wenn z. B. versucht wird, das Rh-Atom mit 3, 2 oder 1 Molekülen der d-, und 0, 1 oder 2 Molekülen der l-Base zu umgeben. Ohne besondere Annahmen über die Substitutionsmöglichkeiten der optisch-aktiven Base-Moleküle in den rechts- oder linksdrehenden Rh-Komplexen lassen sich schon in diesem einfachsten Falle acht optisch-aktive Isomere, vier Razemate und 24 partielle Razemate voraussehen.

Die Untersuchung ergibt, daß bei den Co- und Rh-Salzen nur zwei optisch-aktive Isomere auftreten können, welche den Konfigurationen $\{\text{Rh}(ddd)\}_L X_3$ und $\{\text{Rh}(lll)\}_D X_3$ entsprechen; es gibt daher auch nur ein Razemat. Die Unverträglichkeit der rechtsdrehenden Komplex-Konfiguration mit dem Eintritt von 3 Molekülen der rechtsdrehenden Base und der linksdrehenden Komplex-Konfiguration mit dem Eintritt von 3 linksdrehenden Base-Molekülen wird streng bewiesen. Wenn man, ausgehend von Praseo-(Violeo)-Salzen des Kobalts von der Konstitution: $\{\text{Co}_{\text{Cl}_2}^{(d_2)}\}\text{Cl}$ oder $\{\text{Co}_{\text{Cl}_2}^{(l_2)}\}\text{Cl}$, mittels l-Base oder d-Base Salze des Typus: $\{\text{Co}_1^{(d_2)}\}\text{Cl}_3$ oder $\{\text{Co}_1^{(l_2)}\}\text{Cl}_3$ zu erhalten versucht, so ergibt sich, daß nur Gemische von 1 Molekül der höchst-symmetrischen Salze des Typus $\{\text{Co}(d_3)\}\text{Cl}_3$ oder $\{\text{Co}(l_3)\}\text{Cl}_3$ und 1 Molekül des Razemats

resultieren, nach der Gleichung: $3\{\text{Co}_{\text{Cl}_2}^{(d_2)}\}\text{Cl}_3 = 2\{\text{Co}(d_3)\}\text{Cl}_3 + \{\text{Co}(l_3)\}\text{Cl}_3 = \{\text{Co}(d_3)\}\text{Cl}_3 + \text{Razemat}$.

Dio Drehungen sind ganz enorm: Bei den Rh-Salzen 7- bis 8mal, bei den Co-Salzen 3- bis 10mal so groß wie bei den entsprechenden Triäthylendiamin-Salzen, für dieselben Wellenlängen. Spezifische Rotationen von 1200° und 1400° und molekulare Drehungen ($\times \frac{1}{100}$) von 7400° bis 7500° wurden beobachtet. Bemerkenswert ist, daß die Farbe der Co-Salze nicht, wie bei den Luteo-Salzen, orangefarben ist, sondern schön rosa, wie bei den einfachen Kobalto-Salzen; nur die Jodide machen eine Ausnahme in dieser Hinsicht. Die Kristallform der optisch-aktiven Chloride, Nitrate, Chlorate und Perchlorate ist oktaedrisch, und zwar pentagonalicositetraedrisch oder bei anderem Wassergehalt ($3\text{H}_2\text{O}$), beim Chlorid und Nitrat auch hexagonalbipyramidal. Bei den Perchloraten zeigt sich die Erscheinung der spontanen Spaltung des Razemats, und zwar besteht für das Kobaltsalz eine maximale ($-1,5^\circ$ C), beim Rhodiumsalz eine minimale ($+48^\circ$ C) Transformationstemperatur für das Razemat. Interessant ist es, daß die Abscheidung der optisch-aktiven Kristalle beim Co-Salz auch stattfindet in einem Temperaturgebiet, worin dieselben in bezug auf das Razemat eigentlich metastabil sind. Die Co- und Rh-Salze von gleicher räumlicher Konfiguration zeigen, entgegen Werners Schlußfolgerung, auch gleichen Drehungssinn; nur die absolute Größe der Drehung ist bei beiden verschieden. Schließlich werden noch röntgen-spektrographische Untersuchungen am Chlorid und am Perchlorat des optisch-aktiven Rh-Ions erwähnt, wobei sich ergibt, daß die Spektrogramme für diese, in der Konstitution der Elementarzelle sehr verschiedenen Salze, fast identisch sind.

Zur Darstellung der Kobalt-Salze mit 1 oder 2 Molekülen des Diaminocyclopentans neben 2 oder 1 Molekülen des Äthylendiamins wurde ausgegangen von den Praseo-(Violeo-) Salzen des Typus: $\{\text{Co}_{\text{Cl}_2}^{(en)_2}\}\text{Cl}$ und $\{\text{Co}_{\text{Cl}_2}^{(d_2)}\}\text{Cl}$ usw., worauf man entweder 1 Molekül der d- oder l-Base oder 1 Molekül des Äthylendiamins einwirken ließ. Es wurde bewiesen, daß im ersten Falle tatsächlich ein optisch-aktives, partielles Razemat (Bronid) entsteht, welches in zwei Komponenten gespalten werden kann, die nicht vollständige Spiegelbilder zueinander sind, weil ihnen, z. B. im Falle der d-Base, die Konstitutionen: $\{\text{Co}_{(d)}^{(en)_2}\}_L \text{Br}_3$ und $\{\text{Co}_{(d)}^{(en)_2}\}_D \text{Br}_3$ zukommen. Die schon vorhandenen 2 Äthylendiamin-Moleküle lassen daher den Eintritt des d-Moleküls der Base zu, sowohl bei der links-, wie bei der rechtsdrehenden Konfiguration des Komplexes; und dasselbe gilt für die l-Base, so daß hier 2 Razemate und 2 optisch-aktive partielle Razemate möglich sind. — Bei den Versuchen, die Komplex-Salze mit 1 Molekül Äthylendiamin und 2 Diamino-cyclopentan-Molekülen aus den Praseo-Salzen des zweiten Typus mittels Äthylendiamin darzustellen, ergab sich, daß diese Salze nicht entstehen, sondern nach der Gleichung:

$$3\{\text{Co}_{(d_2)}^{(en)}\}\text{Cl}_3 = 2\{\text{Co}(d_3)\}\text{Cl}_3 + \{\text{Co}(en)_3\}\text{Cl}_3$$

transformiert werden, unter Bildung von Salzen von zwei wieder höchst symmetrischen Ionen. — Merkwürdig ist es, daß der Gegensatz in räumlicher Hinsicht zwischen einem Molekül eines optischen Antipoden (z. B. d-Base) und den schon vorhandenen 2 Molekülen des anderen Antipoden im Ion viel schroffer ist, als zwischen dem erstgenannten Antipoden und 2 Molekülen eines Fremdkörpers, wie des Äthylendiamins. Dieses Verhalten erinnert an die wohlbekannte exklusive Spezifität der optisch-aktiven Enzyme und Fermente bestimmten optisch-aktiven Substanzen gegenüber. —

W. A. Roth, Braunschweig: „Ordnungszahl und Wärmetönung.“

Vortr. versuchte, die Ordnungszahlen „homologer“ Elemente mit den Bildungswärmen analoger Verbindungen (Oxyde, Chloride und deren verdünnten, wäßrigen Lösungen) in Beziehung zu setzen. Die meisten Daten liegen für die II. und IV. Gruppe des Periodischen Systems vor. Es ergeben sich regelmäßig verlaufende Kurven, z. T. mit deutlichen Maximis;

¹⁾ Vgl. Papierfabrikant 26, 227 [1928], Techn.-wissenschaftlicher Teil.

die Kurve für die Nebengruppe mündet meist deutlich beim zweiten Glied der Hauptgruppe ein, nicht beim ersten, dessen Elektronenschale unentwickelter ist. — In einzelnen Fällen konnten in der Literatur angegebene Werte als unsicher erwiesen werden, in anderen Fällen gestatteten die Kurven, unbekannte Wärmetonungen vorherzusagen. In einem Fall stimmte eine von Roth und Schwartz neu gemessene Wärmetonung ($\text{GeCl}_4 + \text{aq} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}, \text{aq}$) genau mit der aus den Kurven abgeleiteten Zahl überein. — Weitere Versuche müssen über den Wert der Kurven entscheiden. — Eine ausführliche Wiedergabe ist im Druck (Zeitschrift für physikalische Chemie). —

P. E. Verkade, Rotterdam: „Thermochemische Untersuchungen an Cyclopentan- und Cyclohexan-Derivaten.“

L. Ruzicka, Utrecht: „Die Kohlenstoffdoppelbindung bei mehrkernigen hydroaromatischen Verbindungen.“

Es wurde ab und zu beobachtet, daß mehrkernige hydroaromatische Verbindungen auf Grund der Molekularrefraktion Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, die bei den üblichen zuverlässigsten chemischen Nachweismethoden für Doppelbindungen eine beträchtliche Reaktionsträgheit aufweisen. Bei der Abietinsäure und der Dextro-pimarsäure unterscheiden sich die beiden in diesen Molekülen anwesenden und durch die Molekularrefraktion angezeigten Doppelbindungen deutlich in ihrer Reaktionsfähigkeit. Man kann aber beide Doppelbindungen durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff sowie durch Behandlung mit Benzopersäure mit Sauerstoff absättigen. Die Hydrierung der zweiten Doppelbindung der Dextro-primarsäure war allerdings nur in Gegenwart von Platinoxyd möglich, und ein Präparat von Platinschwarz, das sich bei der vollständigen Hydrierung von Abietinsäure als erfolgreich erwies, versagte in diesem Falle.

Es wurden aus α - und β -Amyrin nach der bekannten Methode die Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$ hergestellt und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Dieselben sollten nach der Molekularrefraktion drei Doppelbindungen besitzen, wovon also für die beiden Amyrine zwei Doppelbindungen in Betracht kommen. Die Amyrine ließen sich jedoch weder durch Platinoxyd katalytisch hydrieren, noch durch Benzopersäure mit Sauerstoff beladen. Da die Amyrine selbst außergewöhnlich beständige Verbindungen sind, kann bei denselben kein labiles Ringsystem, wie z. B. ein Dreiring, angenommen werden, was bei der Molekularrefraktion etwa eine Doppelbindung vortäuschen könnte. Da man bisher kein beständiges Ringsystem kennt, das bei der Molekularrefraktion eine nennenswerte Exaltation zeigen würde, so muß man geneigt sein, in den Amyrinen zwei oder doch wenigstens eine Kohlenstoffdoppelbindung anzunehmen. Dies konnte auch wahrscheinlich gemacht werden durch die Gelbfärbung, die diese beiden Alkohole mit Tetranitromethan zeigen. Wir fanden nämlich, daß auch Kohlenstoffdoppelbindungen, die, wie bei Dihydro-abietinsäure und Dihydro-dextropimarsäure, weder Brom addieren noch Kaliumpermanganat angreifen, mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben wie andere reaktionsfähige Doppelbindungen. Orientierende Versuche zeigten uns, daß auch die meisten Sapogenine mit diesem Reagens eine positive Reaktion geben. — Im Gegensatz zu den Amyrinen nahm das isomere Lupeol bei der katalytischen Hydrierung leicht ein Mol Wasserstoff auf und gab eine Dihydroverbindung (Schmp. 199°), die sich gegen Tetranitromethan als gesättigt erwies. — Auf die Anwesenheit von Kohlenstoffdoppelbindungen bei den Amyrinen weist vielleicht auch das beim Erhitzen auf 400° erhaltene Resultat hin. Man erhält dabei einen bicyclischen Kohlenwasserstoff der ungefähreren Zusammensetzung $C_{18}H_{26}$ oder $C_{14}H_{24}$, der bei der Dehydrierung ein Trimethyl-naphthalin $C_{13}H_{14}$ (Schmp. des Pikrats 127°, des Styrphnats 152°) liefert, woraus durch Oxydation eine Naphthalintricarbonsäure entstand (Schmp. des Trimethylesters 153°).

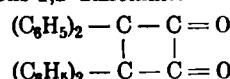
F. Kögler, Göttingen: „Zur Chemie der Pilzfarbstoffe, besonders des Atromentins.“

W. Langenbeck, Münster: „Ringbildung und Farbe.“

Bekanntlich besitzen isocyclische Verbindungen eine tiefere Farbe als analoge Stoffe mit offener Kette. Nicht untersucht wurde bisher, welchen Einfluß die Ringspannung auf die Farbe organischer Stoffe ausübt. Nur von dem gespannten

Zweiring, der Äthylenbindung, weiß man, daß sie farbverstärkend wirkt.

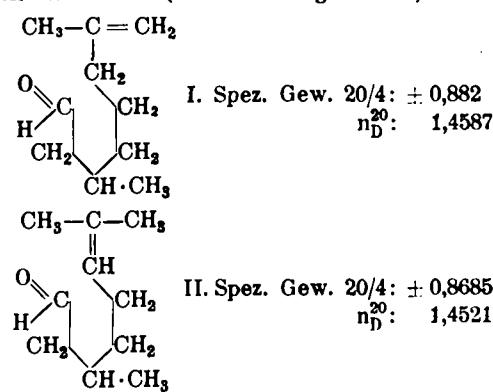
Als Beitrag zu diesem Problem wird eine tief braunrot gefärbte Substanz beschrieben, die durch pyrogene Zersetzung der Benzilsäure bei Gegenwart von Spuren Alkali erhalten wurde und der sehr wahrscheinlich die Struktur eines Tetraphenyl-cyclobutan-dions-1,2 zukommt:



Diese Strukturformel gründet sich auf folgende Tatsachen: Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzophenon, mit Zinn-tetrachlorid eine tiefviolette Additionsverbindung. Die Verbindung bildet kein Phenylhydrazone, die Trägheit gegen Ketonreagenzien ist aber in der Reihe der phenylierten Cyclobutanone eine bekannte Erscheinung. Die Bildung des Stoffes läßt sich leicht erklären durch Polymerisation von Diphenylketen, dessen Auftreten Staudinger bei der Zersetzung der Benzilsäure nachgewiesen hat. Eine charakteristische Eigenschaft der neuen Verbindung ist ihre Neigung, mit den verschiedensten Reagenzien harzige, hochmolekulare Reaktionsprodukte zu liefern. — Die Farbintensität ist erheblich größer als diejenige von anderen 1,2-Diketonen. Diese Erscheinung wird erklärt durch den ungesättigten Zustand der Carbonyl-C-Atome, der in einem gespannten Ring stärker hervortreten muß als in einem spannungsfreien. —

H. J. Waterman, Delft: „Untersuchung des Citronellals und des Citronellolös.“

Als Rohmaterial für die Darstellung von Citronellal benutzte Votr. Javacitronellaöl, das im Kathodenvakuum fraktioniert destilliert wurde²⁾. Er erhielt eine Citronellal vom spez. Gew. 20/4 : 0,855; nd : 1,4484. Es wurde beobachtet, daß dieses Produkt sich beim Aufbewahren in einer Stöpselflasche ziemlich schnell verändert. — Besonders in letzter Zeit wird man mehr und mehr davon überzeugt, daß der Darstellung reiner Substanzen nicht genügend Aufmerksamkeit gewidmet wird. In dieser Hinsicht wird erinnert an die Untersuchungen Bertram³⁾, welche dargelegt haben, daß die Ölsäure-Präparato für wissenschaftliche Zwecke, welche man im Handel bekommen kann, oft 10% und bisweilen sogar noch mehr Unreinigkeiten enthalten. Die Sachlage scheint beim Citronellal nicht viel besser zu sein, sind nicht in der Literatur⁴⁾ zwei isomere Citronellale beschrieben worden mit den unten angegebenen Konstanten (auf 20° C umgerechnet):



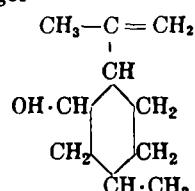
Entweder sind diese Produkte kein reines Citronellal oder das vom Votr. erhaltene Citronellal ist eine ganz andere Substanz. Die erste Annahme scheint richtig zu sein, denn das spez. Gew. und der Brechungsindex des vom Votr. darstellten Citronellals stimmen ziemlich gut mit den Angaben von Semmler und Tiemann überein, auch Schimmel & Co. hat diese Meinung in den Berichten April-Oktober 1918 geäußert. Daß diese Tatsache nicht vereinzelt dasteht, beweisen die Untersuchungen von drei Produkten Citronellal A,

²⁾ H. I. Waterman, F. J. Nellensteyn, N. P. J. Daamen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 509 [1927]. H. I. Waterman und E. B. Elsbach, ebenda 47, 764 [1928].

³⁾ S. H. Bertram, Dissertation, Delft, Technische Hochschule, 1928.

⁴⁾ Ernest Parry, The Chemistry of Essential Oils, Vol. II, p. 190, London 1922.

B und C, welche von einer holländischen, englischen und deutschen Firma bezogen wurden. Aus den Ziffern dieser Produkte ging sofort hervor, daß A und B kaum den Namen Citronellal verdienten und gar keine einheitlichen Substanzen repräsentierten, wie durch wiederholte Destillation nachgewiesen wurde; nur das Produkt C war rein, und bei der Destillation wurden denn auch mehrere Fraktionen erhalten, welche praktisch nicht voneinander verschieden waren. — Die Ursache der beobachteten Abweichungen ist auf den Einfluß der Luft zurückzuführen; reines Citronellal oxydiert sich an der Luft, wie man von einer aldehydischen Substanz auch erwarten kann. Man kann diesem Oxydationsprozeß vorbeugen durch Einschmelzen der Präparate oder nach M o u r e u durch Hinzufügung von Hydrochinon 1 : 1000, wie tatsächlich durch mehrere Versuche nachgewiesen wurde. Auch was die Ursache der Änderung des Citronellals betrifft, sind die Meinungen geteilt; wiederholt wird über eine Umlagerung unter Ringschließung in Isopulegol



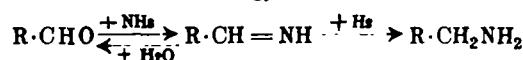
gesprochen. Für das vom Vortr. dargestellte Citronellal gilt dieses nicht, oder jedenfalls nicht allein als Ursache der Änderung, wie durch Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Auch reagiert das Produkt nach dem Stehen an der Luft rasch sauer. Der Sauerstoffgehalt steigt an und zu gleicher Zeit werden spezifisches Gewicht und Brechungsexponent höher. Es wurde aber nachgewiesen, daß der Sauerstoffgehalt mehr ansteigt als der gebildeten Menge von Citronellsäure entspricht. Auch ist der Brechungsexponent höher als mit der Prozentzahl an Citronellsäure übereinstimmt. Es wurde die Citronellsäure aus dem Produkt isoliert und identifiziert (Elementaranalyse der Säure und des Silbersalzes, Siedepunkt, Brechungsexponent, spezifisches Gewicht). Schließlich konnte noch nachgewiesen werden, daß auch Geraniol die Änderung des Citronellals an der Luft hemmt. Weil das Geraniol im Java-citronellaöl in beträchtlichen Quantitäten vorkommt, erklärt sich, weshalb das Citronellaöl im Gegensatz zu Citronellal sich wenig verändert. Bezuglich näherer Einzelheiten sei auf die genannten Mitteilungen im Recueil des Trav. Chim. des Pays Bas hingewiesen. —

A. Skita, Hannover: „Über Basenbildung aus Carbonylverbindungen.“

Sehr wechselvoll sind die Erfahrungen, welche der Chemiker macht, wenn er Iminoverbindungen, welche unter dem Namen Schiff'sche Basen allgemein bekannt sind, zu sekundären Aminen reduzieren will. Während diese Umwandlung z. B. bei dem Benzalcyclohexylamin fast quantitativ erfolgt, sinkt die Ausbeute an basischen Produkten rasch mit dem Molekulargewicht der am Stickstoff haftenden Radikale oder bei Schiff'schen Basen mit ungesättigten Resten, wie z. B. beim Cinnamaläthylamin. Es wurde nun gefunden, daß solche leicht hydrolysierbaren Iminoverbindungen mit kolloidem Platin in ammoniakalischer Suspension meist in guter Ausbeute zu sekundären Aminen reduziert werden, selbst dann, wenn alle anderen Reduktionsmethoden versagen. In manchem dieser Fälle war die Ausbeute an Basen besser, wenn an Stelle der Iminoverbindungen Aldehyd und Amin angewendet wurde. So lieferte Citral und Methylamin hierbei in guter Ausbeute das entsprechende 3'-7-Dimethyloctylmethylenamin. — Bei der Platin-katalyse des Citrals in ammoniakalischer Lösung wurde jedoch nicht das der Iminoverbindung entsprechende primäre Amin, sondern ausschließlich eine sekundäre Base, das Didecylamin erhalten. Ebenso aus Önanthaldehyd das Diheptylamin. Die Anfangsglieder in der Reihe der aliphatischen Aldehyde, der Acet- und Propionaldehyd, lieferten unter diesen Bedingungen die tertiären Amine, das Triäthyl- bzw. das Tripropylamin, was mit den bisher bekanntgewordenen Ergebnissen bei der Reduktion von Oximen übereinstimmt. — Weitere Versuche zeigten, daß auch Ketone mit Ammoniak oder primärem Amin bei der Platin-katalyse sekundäre

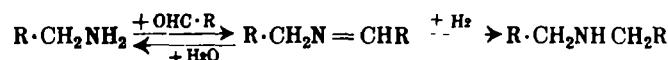
Amine bilden. Aus Aceton entsteht das Di-Isopropylamin, aus Methyläthylketon Di-sec.-butylamin, aus Acetophenon Di-(α -Phenyläthyl)-amin und ebenso aus Cyclohexanon das Dicyclohexylamin, immer also sekundäre Amine. — Die bisherigen Erfahrungen bei der katalytischen Reduktion von Carbonylverbindungen in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen stehen mit diesen Beobachtungen zum großen Teil in Widerspruch. Als erster hat G. Mignonac in einem französischen Patent (1920) die Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Ammoniak unter gleichzeitiger Nickelreduktion beschrieben, wobei man entweder ausschließlich oder doch im überwiegenden Maße primäre Amin erhält. Die Nachprüfung seiner Angaben ergab, daß in der Tat die Nickelreduktion des Cyclohexanons in ammoniakalischer Lösung ausschließlich zu dem Cyclohexylamin führte. Die Sache kompliziert sich noch dadurch, daß F. Knopf und Oesterlin in letzter Zeit einige Carbonylverbindungen in alkoholischem Ammoniak unter Verwendung von Palladiummohr als Katalysator hydriert und hierbei in einzelnen Fällen sekundäres und in einem anderen Falle ein primäres Amin erhalten haben. Während also einerseits nach den Ergebnissen Mignonacs feststeht, daß bei der katalytischen Nickelhydrierung der nachfolgende Reaktionsmechanismus zu primärem Amin führt:

I.



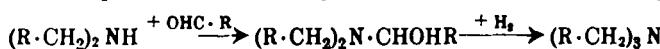
lässt die Bildung der sekundären Amine keinen Zweifel, daß die Platinreduktion in diesem Falle über die Iminoverbindung II führt,

II.



Es war daher die Frage zu untersuchen, ob und in welchem Maße diese Reaktionsunterschiede auf die verschiedene Natur des Katalysators zurückzuführen sind. Es zeigte sich, daß selbst bei starker Verminderung der Menge des Platinkatalysators aus Cyclohexanon und Ammoniak bei gewöhnlicher Zimmertemperatur immer nur Dicyclohexylamin gebildet wurde. Bei 90° der Temperatur der Nickelhydrierung wurden jedoch im Maße der Verminderung des Platinkatalysators immer größere Mengen von Cyclohexylamin gewonnen, doch bildete auch dabei das Dicyclohexylamin das Hauptprodukt. Man hat also anzunehmen, daß bei 90° unter den Reaktionsprodukten die leicht hydrolysierbare Iminoverbindung II in geringerer Menge als bei Zimmertemperatur vorhanden ist. Aber immer noch in solcher Menge, daß der stärkere Platinkatalysator in diesem Falle diese Iminoverbindung zu sekundärem Amin zu reduzieren vermag, welche sodann im Sinn des Massenwirkungsgesetzes immer wieder aufs neue gebildet wird. Zum Unterschied davon ist Nickel offenbar nicht oder im wesentlich geringeren Maße imstande, die bei 90° noch vorhandene Iminoverbindung zu reduzieren, so daß diese Reaktion mit der Reduktion der Iminoverbindung I zu primärem Amin praktisch ihr Ende erreicht. So wird bei der Nickelreduktion von Cyclohexanon in Gegenwart von Cyclohexylamin z. B. kein sekundäres Amin erhalten, während bei der Reduktion mit kolloidem Platin bei Zimmertemperatur als auch bei 90° über 50% der Theorie an Dicyclohexylamin entstehen. In nahezu quantitativer Ausbeute konnte auch Cyclohexanon und Anilin bei der Platin-katalyse das N-Phenylcyclohexylamin erhalten werden, eine Base, die bereits Sabatier bei der Reduktion von Anilin und Diphenylamin erhalten haben will. Jedoch sind die Angaben Sabatiens über Löslichkeit des salzauren Salzes und über die Farbenreaktionen gegenüber Oxydationsmitteln von unseren Beobachtungen an dieser Base so völlig verschieden, daß es — um so mehr als der französische Forscher seinen neuen Stoff nur mit einer Chlorbestimmung des salzauren Salzes belegt hat — zweifelhaft erscheinen muß, daß er tatsächlich Phenylcyclohexylamin in Händen gehabt hat. Daß Knopf und Oesterlin mit Palladiumschwarz Carbonylverbindungen teilweise zu primären, teilweise zu sekundären Aminen reduzieren konnten, liegt an der wesentlich schwächeren Wir-

kung des Platinumhrs den kolloiden Platinmetallen gegenüber und weist diesem Katalysator eine Mittelstellung zwischen Platinkolloid und Nickel zu. Für die schwache hydrierende Wirkung des Platinumhrs spricht auch, daß Knoop und Oesterlin mit Aceton, Methyläthylketon und Acetophenon basische Produkte nicht erhalten konnten. Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus von Acet- und Propionaldehyd zu tertiären Aminen fand ihre Aufklärung dadurch, daß die Schiffsschen Basen aus diesen Aldehyden, z. B. Acetyläthylamin bei der Reduktion nach Zusatz eines weiteren Mols Aldehyd neben den entsprechenden tertiären auch sekundären Amine liefert. Es war also wahrscheinlich, daß die Bildung des tertiären Amins durch die Hydrierung eines Reaktionsproduktes von Aldehyd und sekundärem Amin erfolgt.



Um jeden Zweifel, daß diese Reaktion über sekundäre Amine verläuft, zu beseitigen, haben wir durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Benzyläthylamin, die unter starker Wärmeentwicklung erfolgt, sowohl in saurer Lösung wie auch in ammoniakalischer Suspension bei der Hydrierung die tertiäre Base, das Diäthylbenzylamin, mit über 50% der Theorie hergestellt. Durch Feststellungen wäre der Reaktionsverlauf der Bildung von primären, sekundären und tertiären Basen bei der katalytischen Reduktion der Iminoverbindung der Aldehyde und Ketone mit den bisher bekanntgewordenen Tatsachen in Übereinstimmung gebracht worden, wenn nicht noch eine weitere Beobachtung, die inzwischen in meinem Laboratorium gemacht worden ist, eine Erklärung gefordert hätte. Die Iminoverbindung aus Acetaldehyd und Cyclohexylamin, das Acetal-cyclohexylamin, ergab bei der Platinkatalyse in saurer Lösung als Reaktionsprodukt neben Äthylcyclohexylamin und Cyclohexylamin noch wesentliche Mengen Butylcyclohexylamin, und ebenso konnte bei gleicher Behandlung aus Propanacyclohexylamin das Hexylcyclohexylamin neben anderen Reaktionsprodukten erhalten werden. — In gleicher Weise zeigen alle diese Iminoverbindungen bis zum Valeraläthylamin, welches Decyläthylamin ergab, eine Verdoppelung des einen Substituenten, während die Schiffsschen Basen höher molekularer Aldehyde wieder in normaler Weise sekundäre Basen liefern. Anderseits ergab sich, daß eine stärkere Belastung als mit der Äthylgruppe die Iminoverbindungen — bereits des Butylaldehyds — dazu führt, diese Verdoppelung des Radikals nicht zu zeigen; Butylcyclohexylamin lieferte in normaler Weise Butylcyclohexylamin. — Diese Erscheinung hängt mit der eingangs erwähnten leichten Hydrolyserbarkeit der Schiffsschen Base mit Abnahme ihres Molekulargewichts zusammen und es muß angenommen werden, daß der Aldehyd der hydrolysierten Iminoverbindung sich unter dem Einfluß des Amins aldolisiert und mit dem Amin sodann eine neue Schiffssche Base bildet, welche sodann zu dem sekundären Amin reduziert wird. — Man kommt in der Tat zu denselben Aminen, wenn man die Aldehyde nach Lieben mit Natronlauge aldolisiert und das Aldol sodann mit dem Amin der katalytischen Reduktion unterwirft. So entsteht aus Propanacyclohexylamin und Acetaldehyd bei der Reduktion (in Gegenwart von Cyclohexylamin) dasselbe Amyl-cyclohexylamin wie durch Hydrierung der Schiffsschen Base aus Cyclohexylamin und Tiginaldehyd erhalten wurde. Durch diese Kombination von Aminoverbindungen mit Aldehyden lassen sich eine große Reihe von bisher noch nicht oder nicht leicht zugänglichen Aminen und ihren Derivaten herstellen. — Höhermolekulare Amine kann man auf diese Weise herstellen, wenn man Aldehyde mit solchen Iminoverbindungen gemeinsam reduziert, welche bei der Reduktion die Verdoppelung des Radikals zeigen, z. B. wenn man Önenthaldehyd mit Valeraläthylamin zusammen reduziert. Man erhält in diesem Fall ein Dodecyl-N-äthylamin. — Nimmt man an, daß der durch Hydrolyse der Schiffsschen Base freiwerdende Aldehyd sich unter dem Einfluß des ebenfalls freiwerdenden Amins aldolisiert, so ist dadurch die Bildung von Aldol oder des entsprechenden ungesättigten Aldehyds zu erwarten. In der Tat liefert Propionaldehyd mit essigaurem Cyclohexylamin nach kurzem Stehen bei der Wasserdampfdestillation zu 75% Methyl-

äthylacrolein und ebenso geht bei derselben Behandlung der Isovaleraldehyd in 2-Isopropyl-Isoheptylenaldehyd und Önenthaldehyd in 2-Amylnonylenaldehyd über. Auch Ammoniumacetat wirkt auf Aldehyde in derselben Weise aldolysierend ein. — Da diese Reaktion sehr rasch und bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, so besitzt diese Methode der Liebenschens gegenüber sowohl bezüglich Ausbeute wie Anwendungsbereich ihre Vorteile. — Schließlich hat Vortr. noch unter vielen Mitarbeitern einigen ganz besonders für ihre treue und erfolgreiche Mitarbeit zu danken. Es sind dies die Herren Dr. Fritz Keil, Dr. H. Winkel er sowie die Dipl.-Ing. Georg Pfeil und von Graetz.

H. Ley, Münster: „Über Mercurijodid.“ (Unter Mitwirkung von W. Skallau.)

Die auffällige Farbverschiedenheit, die in der Reihe der Chloride, Bromide und Jodide mancher Metalle beobachtet wird, ist neuerdings in Beziehung gesetzt worden zu der Deformation des Halogenions unter dem Einfluß des betreffenden Metallations⁵⁾. Die Deformationsfähigkeit wächst vom Chlor- über Brom- zum Jodion, und in gleichem Sinne vertieft sich die Farbe der Halogenverbindungen. Auf Grund derartiger Vorstellungen ist u. a. die Farbverschiedenheit zwischen Mercurijodid und den übrigen Halogeniden des zweiwertigen Quecksilbers gedeutet⁶⁾. Nach früheren und jetzt ausgebauten Versuchen sind wir zu einer anderen Auffassung der Farbvertiefung beim Mercurijodid geführt worden.

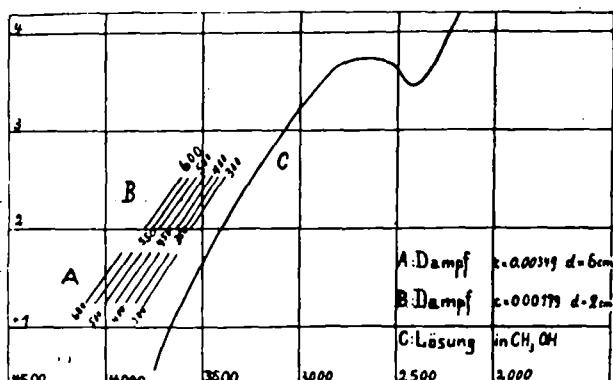
1. Lösungen des Mercurijodids. Schon vor einiger Zeit wurde darauf hingewiesen, daß dem gelösten und festen Mercurijodid — gemeint ist stets die rote Form — ein völlig verschiedener Zustand der beiden Stoffe entspricht. Im Gegensatz zu manchen Literaturangaben sind die Lösungen des Salzes, z. B. in Methylalkohol, völlig farblos. Genaue spektralphotometrische Messungen haben äußerst kleine Werte des dekadischen Extinktionskoeffizienten k ergeben (z. B. für $\lambda = 548$, $k = 5,7 \times 10^{-4}$ c = 0,037 Mole/Liter), d. h. Werte, wie sie auch bei farblosen Medien erhalten werden.

Die methylalkoholischen Lösungen besitzen ein Absorptionsmaximum im Ultravioletten $\epsilon_{\text{max}} = k_{\text{max}} / c = 5250$, bei $\lambda = 2670$. In wäßrigem Methylalkohol (etwa 10% CH_3OH) weicht die Absorption wenig von der in reinem Alkohol ab; wahrscheinlich tritt eine Verschiebung nach kleineren ϵ -Werten ein; ähnlich ist die Lage der Absorption in reinem Wasser. — Mercuribromid und -chlorid absorbieren in dem untersuchten Gebiete bis etwa $0,21 \mu$ kontinuierlich, und zwar beobachtet man eine ganz regelmäßige Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen mit steigendem Molekulargewicht. Es wurde weiter die Frage untersucht, welche Absorption dem Mercurijodid zukommen würde, wenn sich diese additiv aus der Absorption des Mercuri- und Iodions zusammensetze. In diesem Zusammenhang wird über Versuche berichtet, die die Messung der charakteristischen Ionenabsorption zum Ziele haben. Zur Untersuchung der Kationenabsorption sind solche Salze geeignet, deren Anionen bei großer Durchlässigkeit geringe Neigung zur Komplexbildung besitzen oder, allgemein, deren Dipoleigenschaften gering entwickelt sind; nach den bisherigen Erfahrungen sind das in erster Linie die Perchlorate. — Konstruiert man nun aus der Extinktionskurve des KJ (d. h. des J⁻) sowie aus der des $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, bei Gegenwart von HClO_4 (d. h. des Hg^{2+}) die Extinktionskurve des Mercurijodids, indem man für jede Wellenlänge die Summe $\epsilon_{\text{Hg}^{2+}} + 2\epsilon_{\text{J}^-}$ bildet, so erhält man eine Kurve, die sehr erheblich von der tatsächlich in wäßriger Lösung gefundenen abweicht, und zwar in dem Sinne, daß 1. das Maximum eine beträchtliche Verschiebung nach längeren Wellen erlitten hat, und daß 2. eine Verbreiterung der Bande eingetreten ist. Diese Tatsachen lassen sich so deuten, daß im Mercurijodid keine streng heteropolare Verbindung vorliegt, sondern im Sinne von Fajans eine starke Deformation eingetreten ist. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß ionogene und nichtionogene Bindungen häufig in den Absorptionsspektren der Salze zum Ausdruck kommen (ψ -Salze). Die Rotverschiebung der Ab-

⁵⁾ Fajans, Naturwiss. 11, 165 [1923].

⁶⁾ Meisenheimer, Ztschr. physikal. Chem. 97, 304 [1921].

sorption vom Chlorid zum Jodid über das Bromid, die im Gegensatz zu den festen Verbindungen kontinuierlich erfolgt, wird sich vielleicht durch die Zunahme der Deformation in dem gleichen Sinne erklären. — 2. Die Absorption des festen Jodids im Ultraviolet ist von ganz anderer Größenordnung wie die des gelösten; eine Schicht von 0,056 mm absorbiert das gesamte Ultraviolet. Nun hat sich gezeigt, daß beim Übertreten der Ionen aus der Lösung in das Kristallgitter die Absorption im Ultraviolet mehr oder weniger stark abnimmt. Für diese Tatsache werden einige Beispiele erbracht ($[Cu(4H_2O)]SO_4 \cdot H_2O$ fest) → Lösung des $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, — $[Ni(6H_2O)]SO_4 \cdot H_2O$ fest → Lösung des $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — $NaBr$ fest → $NaBr \cdot 2H_2O$ fest → Lösung des $NaBr$ — $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ fest → Lösung des $K_4[Fe(CN)_6]$). — Dieser äußerst große Unterschied im optischen Verhalten des festen und gelösten Mercurijodids läßt sich verstehen, wenn man für erstere einen polymerisierten Zustand annimmt (etwa $(HgJ_2)_n = Hg[Hg_{(n-1)}J_{2n}]^n$); auch ein sehr einfach gebauter gelber Komplex, nämlich $K_4[HgJ_4]$ absorbiert im festen Zustande ebenfalls äußerst stark, und zwar schon in dünnen Schichten, das gesamte Ultraviolet. — 3. Die Absorption des Mercurijodid-Dampfes wurde im ungesättigten Zustand zwischen 250 und 600° bei $c = 0,00349$ und 0,00179 und den Schichtdicken 6 und 2 cm untersucht. Zwischen 250 und 450° ist der Dampf farblos, gegen 450° machen sich infolge Dissoziation die Jodbanden bemerkbar. Der farblose Dampf absorbiert wie die Lösung im Ultraviolet (s. Abb.). Mit steigender Temperatur erfährt die Absorption



eine Bandenauflösung konnte bei der verwendeten Dispersion nicht beobachtet werden — eine äußerst starke Verschiebung zum brechbareren Teile des Spektrums. Durch eine Extrapolation läßt sich feststellen, daß die Absorption bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr in das Gebiet reichen würde, wo auch die Lösung absorbiert. — Dem farblosen, monomolekularen Dampf entspricht die farblose Lösung; diesem Zustand ist wahrscheinlich vergleichbar die farblose Form des Jodids, die Tammanne⁸⁾ aus dem Dampfe des Stoffes erhielt und die übrigens auch aus den methyl- und benzylalkoholischen Lösungen unter bestimmten Bedingungen erhalten wird. Die enormen Unterschiede im optischen Verhalten des festen und des gelösten Jodids sprechen für eine Komplexität des ersten.

R. Schenck, Münster: „Über Malonitrilsynthesen.“

P. Levy, Aachen: „Über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Coniferen-Harzsäuren.“

Von den Coniferen-Harzsäuren sind nur die Dextro-pimarsäure und die nach Dupont als α-Abietinsäure bezeichnete Verbindung als einheitliche Substanzen anzusprechen. Beide Säuren enthalten zweifelsohne zwei Athylenbindungen. Letztere unterscheiden sich allerdings hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit, was besonders bezüglich der bei der katalytischen Hydrierung und der alkalischen Kaliumpermanganat-Oxydation entstehenden Produkte betont wird. Als direkte Abbauprodukte der Coniferen-Harzsäuren werden die Dioxy-dextropimarsäure und zwei Tetraoxy-säuren erwähnt, von welchen die erste durch Ruzicka bei der gelindem Oxydation von Dextro-pimarsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und vom Vortr. gemeinschaftlich mit Brunotte bei der gleichen Einwirkung

⁷⁾ Siehe Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 109, 213 [1920].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 109, 213 [1920].

auf die nach verschiedenen Verfahren gewonnene Abietinsäure sowie auf amerikanisches Rohkolophonum erhalten wurde. Die Feststellung des genetischen Zusammenhangs der Dioxy-dextropimarsäure mit einer der beiden durch Brunotte und Raalf eingehend untersuchten Tetraoxy-Harzsäuren wird zurzeit von A. Merckens studiert. Es erfolgt sodann noch die Besprechung anderer Abbauprodukte der Coniferen-Harzsäuren, die aber bereits bedeutend weniger Kohlenstoffe besitzen als die ursprünglichen Harzsäuren und vor allem durch ihre Kristallisierungsfähigkeit aus Wasser ausgezeichnet sind. Zum Schluße werden noch kurz die von Aschan und Ruzicka aufgestellten Strukturformeln der Pinabietinsäure und Abietinsäure gestreift, wobei aber ausdrücklich hervorgehoben wird, daß das zurzeit vorliegende experimentelle Material zur Aufstellung von Konstitutionsformeln für die Harzsäuren noch keineswegs berechtigt.

R. Wintgen, Köln: „Über das Gleichgewicht kolloider Chromhydroxyd-Salzsäure.“

I. H. de Boer, Eindhoven: „Adsorption von Gasen an heteropolaren Kristallflächen.“

Die Ionen, welche die Oberfläche eines heteropolaren Kristallgitters bilden, sind imstande, elektrisch neutrale Atome oder Moleküle durch Polarisation zu binden; Gase oder Dämpfe, welche sich oberhalb der Kristalloberfläche befinden, werden dadurch adsorbiert. Die durch Polarisation entstandenen Dipole der ersten angelagerten Schicht können weitere Moleküle polarisieren, wodurch Adsorption in mehrmolekulärer Schichtdicke erfolgt. Man kann beweisen, daß die Größe der Dipole in den auf folgenden Schichten regelmäßig abnimmt:

$$P_n = K^{n-1} P_1$$

Die Konstante K enthält u. a. die Abstände der Atome, Summierungskonstanten und die Polarisierbarkeit. Die Energie, mit welcher ein Dipol in der n -ten Schicht gebunden ist, ist gegeben durch

$$\varphi_n = (K^2)^{n-1} \varphi_1$$

wo φ_1 die Energie vorstellt, mit welcher ein Dipol in der ersten adsorbierten Schicht gebunden ist. Dieser letzte Energiewert läßt sich der Größenordnung nach abschätzen, wenn man die Abstände der Ionen und Atome und die Polarisierbarkeit ungefähr kennt. Im Falle der Adsorption von Joddampf an Calciumfluorid findet man dann 3750 Cal. pro Grammatom Jod.

Die adsorbierten Atome der letzten Schicht stehen im Gleichgewicht mit der Gasatmosphäre. Wenn π den Dampfdruck dieser Gasatmosphäre vorstellt und π_0 den gesättigten Dampfdruck bei der Versuchstemperatur, so kann man die folgende Gleichung ableiten:

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{\varphi_n}{RT} = \frac{(K^2)^{n-1} \varphi_1}{RT}$$

Wenn die Temperatur konstant gehalten wird, bekommt man also folgende Gestalt der Adsorptionsisotherme

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = K \cdot C^{n-1},$$

wo K und C zwei Konstanten sind und n die Anzahl der angelagerten Schichten ist. Kennt man die Größe der Oberfläche nicht, weiß man also nicht, wie groß n ist, so gilt doch der Verband zwischen dem Dampfdruck π und der analytisch zu bestimmenden adsorbierten Menge m :

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = K \cdot C_1 m$$

Die meisten Experimente wurden gemacht mit der Adsorption von Jod an Calciumfluorid. Die Calciumfluoridoberfläche wurde hergestellt durch Destillation von Calciumfluorid von einem Glühfadensystem einer Vakuumglühlampe nach der Wand des Glasballons. An dieser unsichtbaren Calciumfluoridmenge wird das Jod in brauner durchsichtiger Schicht adsorbiert. Durch Veränderung der Temperatur des Jodbehälters kann man die Dampfdrücke π variieren; die adsorbierte Menge m kann man analytisch bestimmen. Die gefundenen Werte fügen sich gut obenstehender Adsorptionsisotherme ein. Charakteristisch ist das Ansteigen der adsorbierten Menge, wenn der Dampfdruck π sich dem gesättigten Dampfdruck π_0 nähert. Aus den experimentell bestimmten

Isothermen ergibt sich für $\varphi_1 = 3500$ Cal. pro Grammatom, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem oben abgeschätzten Wert. — Das Lichtabsorptionsspektrum der adsorbierten Schicht wurde aufgenommen. Das Maximum der Lichtabsorption liegt bei 2950 ÅE, also noch viel weiter nach Ultraviolet verschoben als das Maximum der braunen Jodjodkaliumlösungen (3600 ÅE).

A. E. van Arkel, Eindhoven: „Diffusion bei Metallen.“

Quantitative Diffusionsmessungen sind am einfachsten auszuführen, wenn man als Versuchsobjekt ein Substanzpaar wählt, das so beschaffen ist, daß sich nach vollständiger Diffusion eine homogene Mischung gebildet hat. Führt die Diffusion nicht zu einem homogenen Endzustand, so ist die Deutung der wahrgenommenen Erscheinungen sehr viel schwieriger. — Beim Studium der Diffusion in Metallen wird man also zweckmäßig Metalle wählen, die untereinander eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, wie z. B. Wolfram und Molybdän. — Aber auch in derartigen Fällen wird man noch verschiedene Resultate erhalten, je nachdem man nach verschiedenen Methoden arbeitet. Denn zwei Arten der Diffusion sind noch möglich; entweder können die einwandernden Atome sich zwischen den Kristalliten des anderen Metalles hindurchbewegen oder wirklich in das Gitter der Kristalliten eindringen. Die zweite Art, die intra-kristalline Diffusion, die allein die Bildung von Mischkristallen zur Folge haben kann, erkennt man an Eigenschaftsänderungen, wie sie eben bei der Bildung von Mischkristallen eintreten, z. B. an der Änderung der Leitfähigkeit. — Derartige Versuche sind schon von Geiß und van Liemp⁹⁾ angestellt worden. In Zusammenarbeit mit Dr. C. Zwicker haben wir aus ihren Daten und weiteren Messungen von C. Zwicker berechnet, daß im System W—Mo die Diffusionskonstante kleiner ist als 10^{-12} , wenn man die Diffusion untersucht an einem Molybdäneinkristall, der mit einer Wolframschicht, die ebenfalls aus einem Kristall besteht, bedeckt ist. Berechnet man aber die Diffusionskonstante in einem Stab, der hergestellt ist durch Zusammenpressen von einem Gemisch aus Wolfram- und Molybdänpulver, dann findet man einen Wert der größer ist als 10^{-11} . — Da in dem gepreßten Stab bestimmt intrakristalline Diffusion gemessen wurde, wie aus der Bildung von Mischkristallen hervorgeht, läßt sich der Widerspruch nur aufhaben, wenn man annimmt, daß in dem gepreßten Stab die Kristallite durch die mechanische Beanspruchung deformiert sind, und daß durch diese Deformation die Diffusion schneller vor sich geht als in einem nicht deformierten Kristall. Dies bedeutet also, daß die Atome in einem deformierten Kristallgitter größere Bewegungsfreiheit haben als in einem nicht deformierten Kristall, was z. B. auch in Einklang steht mit der Erfahrungstatsache, daß die Rekrystallisation von Metallen ebenfalls durch Deformation sehr stark beschleunigt wird oder selbst in nicht deformierten Metallen überhaupt nicht eintritt. Da aber bei diesen Messungen leicht noch Fehler durch Verunreinigungen des Einkristallfadens eintreten können, wollten wir noch an einem Metallpaar, bei dem die Änderung der Leitfähigkeit größer ist als beim System W—Mo, feststellen, ob auch hier wieder ein Einfluß der Deformation auf die Diffusion bemerkbar war. Als sehr geeignetes System kommt hier in Betracht das Metallpaar Cu—Ni, da in diesem System angeblich Mischkristalle in allen Verhältnissen gebildet werden und die Leitfähigkeit der Mischkristalle sehr viel kleiner ist als diejenige der reinen Komponenten. — Einerseits wurde die Änderung der Leitfähigkeit an einem dünnen Nickeldraht gemessen, der elektrolytisch mit einer Kupferschicht überzogen war, andererseits wurde ein Nickelstab mit einer Kupferschicht überzogen, durch Ziehen in dünne Nickeldrähte mit Kupfermantel übergeführt und auch hier die Änderung der Leitfähigkeit gemessen. — In beiden Fällen war die Diffusionskonstante bei 800° von der Größenordnung 10^{-10} ; im Anfang war die Konstante etwas größer bei den gezogenen, also bei den deformierten Drähten, in den letzten Stadien des Prozesses aber war die Konstante sicher kleiner. Weiter zeigte sich aber, daß die Kurve, die die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit angibt, nicht zur Deckung gebracht werden konnte mit der Kurve, die unter Annahme von Mischkristallbildung aus

der Diffusionsgleichung berechnet wurde. Vielleicht hängen diese Abweichungen damit zusammen, daß das System Cu-Ni doch nicht unter allen Umständen reine Mischkristalle bildet. Ohne weitere Experimente läßt sich also jetzt noch nicht bestimmt sagen, ob die Diffusion durch Deformation der ineinander diffundierenden Metalle beschleunigt wird. —

H. Schmalfuß, Hamburg: „Diacetyl ein Stoffwechselprodukt.“

Als Produkt der Kondensation von wässrigem Formaldehyd mit Magnesiumoxyd wurden gefunden: Methylalkohol, Ameisensäure, Dioxyaceton, eine Pentose, eine Hexose, Furfurol und Diacetyl. Das schlagartige Einsetzen der Kondensation nach zwanzig Minuten ist dadurch bedingt, daß entstandene Zucker als Katalysatoren wirken, was im Hinblick auf die Assimilation besonders wichtig ist. Bei Gegenwart von Magnesiumoxyd wird ein bestimmter stofflicher Endzustand in der Lösung angestrebt, einerlei, ob vom Formaldehyd oder von Zuckern ausgegangen wird, weil die Zucker Formaldehyd abspalten, der dann kondensiert wird. Das Diacetyl entstand aus den Zuckern. Viele Kohlenhydrate lassen bei höherer Temperatur Diacetyl entstehen, z. B. Glycolaldehyd, Dioxyaceton, Arabinose, Glycose, Rohrzucker, Stärke, Cellulose. Diacetyl ist einer der charakteristischsten Träger des Karamelergeruchs. Weinsäure liefert daher ebenfalls Diacetyl, ferner Dioxymaleinsäure in wässriger Lösung. Hier ist Glycolaldehyd Zwischenprodukt. Hingegen bilden Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure kein Diacetyl. Diacetyl wurde mit Hilfe der Nase in einer Reinkultur eines Milchsäure-Langstäbchens aufgefunden. Der Nährboden war sterilisierte Milch. Das Diacetyl entsteht als Stoffwechselprodukt, nicht, wie man annehmen könnte, sekundär aus Methylacetylcarbinol, ohne Mitwirkung der Bakterien durch den Luftsauerstoff. Durch Analyse und Konstitutionsbestimmung wurde das Diacetyl mit Sicherheit als solches charakterisiert. —

L. Dede, Gießen-Bad Nauheim: „Die Abscheidung des Zinks und Cadmiums aus Lösungen mit viel Neutralsalzen.“

Im Anschluß an frühere Untersuchungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2327 [1922]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 185 [1926]) wurde die Behinderung der Zinksulfidfällung durch Neutralsalze untersucht. Dabei ergab sich, daß die Neutralsalze nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung die Fällung beeinträchtigen. Weiter wird gezeigt, daß sowohl Natrium- wie Kaliumsalze die Fällung des Zinks als Zinkammoniumphosphat stören, da in beiden Fällen Zinkalkaliphosphat mit ausfällt, wodurch die Werte zu hoch werden. Das Zinknatriumphosphat läßt sich ganz oder teilweise aus dem Niederschlag herauswaschen, so daß beim Glühen u. U. die Anwesenheit von Zinknatriumphosphat im Niederschlag durch einen Mangel an Zink ausgeglichen werden kann (dadurch dürften die unrichtigen Angaben in der Literatur entstanden sein). Werden NaCl und KCl aus der Lösung durch Einleiten gasförmiger HCl entfernt, so bleibt alles Zink in Lösung und läßt sich nach Abdampfen der überschüssigen HCl leicht und quantitativ als ZnS abscheiden. Die Fällung des Cadmiums als Cadmiumammoniumphosphat soll nach Angaben von Miller und Page (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 28, 233 [1901]) durch Ammonsalze beeinträchtigt werden. Es wird gezeigt, daß dies nur bei höheren Konzentrationen an NH_4^+ der Fall ist. Kleinere Mengen von NH_4Cl begünstigen die Konstanz der Zusammensetzung des Niederschlages. Das Optimum liegt bei etwa 1% NH_4Cl in der Lösung. —

H. Rheinboldt, Bonn: „Über die Reduktion von Halogeniden.“

Nach den Untersuchungen von Seubert und Schmidt (1892) sowie von Christomanos (1904) verhalten sich die flüssigen Halogenide, wie SnCl_4 , AsCl_3 , SbCl_5 , PBr_3 , gegen metallisches Magnesium vollkommen indifferent. Vorr. untersuchte die Einwirkung von mittels Jod oder Quecksilber aktiviertem Magnesium auf derartige Halogenide in organischen Lösungsmitteln und beobachtete unter diesen Bedingungen eine energische Reduktionswirkung des Magnesiums, die in den meisten Fällen zu den Elementen (P, As, Sb, Bi, Sn, Hg u. a.), seltener zu niedrigeren Wertigkeitsstufen führte (Ti, Fe). —

J. R. Katz, Amsterdam: „Röntgenspektrogramme von Flüssigkeiten und amorphen Polymerisaten.“

E. Hertel, Bonn: „Über Messungen von Restaffinitäten.“

Vortr. berichtet über die Aufnahme von p-t-Diagrammen von Komplexverbindungen des Nickelcyanids mit Aminen im Molverhältnis 1 : 1. Der Verlauf der Kurven entspricht der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung. Bei den Verbindungen der primären aliphatischen Amine nimmt die Dampfdruckkurve mit wachsender Kohlenstoffatomzahl einen immer steileren Verlauf. Dieses Verhalten wird auf das Anwachsen des Molvolumens zurückgeführt. Die Kurve der Verbindung des Phenyl-äthyl-amins verläuft trotz des großen Molvolumens dieses Amins flach, was durch die Annahme erklärt wird, daß am Zustandekommen der Bindung nehmne außer der Amidogruppe auch der Benzolkern des Amins teil, indem er die vierte Koordinationsstelle des Nickels besetzt, analog dem von K. A. Hoffmann dargestellten Körper Nickelcyanid-Ammoniak-Benzol.

9. Hauptversammlung der deutschen keramischen Gesellschaft.

Dresden, 11. bis 18. Juni 1928.

Gemeinsam mit der American Ceramik Society.

Vorsitzender: Dr.-Ing. Harkort, Velten.

Der erste Tag brachte den geschäftlichen Teil und den Bericht der Fachausschüsse.

Bezirksgeologe Dienemann, Berlin: „Die geologischen Grundlagen der Verbreitung der wichtigsten deutschen Kaoline und Tonvorkommen.“

Vortr. gibt eine Uebersicht über die Kaoline und Ton in Abhängigkeit vom geologischen Bau in Vergangenheit und Gegenwart. Tonige Ablagerungen haben sich zur Zeit des Festlandes als auch der Meeresbedeckung gebildet. Die wertvollen Vorkommen entstanden aber nur während der Festlandzeiten der Braunkohlenperiode des Tertiärs. Die meisten Vorkommen vertragen nur einen Abbau über Tage, Untertagebau kann nur selten wirtschaftlich durchgeführt werden. Für die Mehrzahl der deutschen Vorkommen steht fest, daß klimatische Verhältnisse für ihre Bildung maßgebend waren. In der Tertiärzeit stand viel einer Kaolinisierung fähiges Gestein in Deutschland an. Der Vorgang der Kaolinisierung steht noch nicht ganz fest, aber die Feldspate schon vorhandener Gesteine bilden den Ausgangspunkt. Für die Kaolinisierung nimmt man allgemein die Mitwirkung der Kohlensäure an. Die reiche Vegetation in der Tertiärzeit gab bei ihrer Zersetzung viel Kohlensäure an das Grundwasser ab, und das durchsickernde Wasser riß unter Luftabschluß Kaolin in das darunterliegende Gestein mit.

Zu der Frage, woher die Eiseneinschlüsse mancher Tone kommen, ob es sich hierbei um Verwitterungsprodukte handelt oder die Einschlüsse durch Filtration entstanden sind, äußert sich Vortr. dahin, daß es in der Hauptsache Neubildungen sind. Eisen ist in den Gesteinen weit verbreitet. Wenn es als Hydroxyd vorliegt, geht es leicht in Lösung, kommt in Wanderung und wird leicht abgesetzt; besonders dort, wo Leichen von Tieren liegen, die verwesen, wird durch das entstehende Ammoniak das Eisen niedergeschlagen.

Prof. Dr. G. Keppeler, Hannover: „Die Tone im Lichte der Kollokund.“

Salzlösungen, Laugen und Säuren haben auf das Verhalten einer Tonsubstanz großen Einfluß. Versetzt man Kaolin mit Natronlauge verschiedener Konzentration, so erfolgt das Absetzen ungleichmäßig. Je höher man mit der Konzentration der Natronlauge geht, desto mehr wird die Beweglichkeit der Teilchen verringert, die Lösung ausgeflockt. Der Ausgleich der Ladungen wird durch Adsorption bewirkt. Die einzelnen positiven Ionen unterscheiden sich hierbei, zwei- und dreiwertige Ionen wirken weniger als einwertige, das zwei- und dreiwertige Ion für sich bringt eine größere Ladung mit sich als das einwertige. Es kommen nur die Ionen nach Maßgabe des Adsorptionsgesetzes zur Wirkung. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Wirkung ab. Gipsreiches Wasser oder kochsalziges Wasser wirken so stark ein, daß die Verarbeitung des gleichen Tons ganz verschieden ist gegenüber den Gegenden, wo reines Wasser zur Verfügung steht. Von

Natur aus können die Tone auch Humuslösungen adsorbiert haben. Der Humus spielt bei den Tonen eine große Rolle. Bei geringer Konzentration wird das Ausflocken verzögert. Die Beweglichkeit und Absetzbarkeit der Tone wird dadurch beeinflußt. Die blauen Tone enthalten nicht alkalilöslichen Humus. Man kann die unangenehmen Kolloide beseitigen, indem man die Tone scharf trocknet. Das steht in naher Beziehung zu den Gießverfahren. Ein guter Gießschlicker zeigt kleine Oberflächenspannung, es muß ein beschränkter Wassergehalt vorliegen. Der Wassergehalt des abgesetzten Scherbens steht in Beziehung zum Wassergehalt des Schlickers. Ist der Wassergehalt zu stark, so tritt Lunkerbildung auf, und die richtige Wiedergabe eines Formstücks ist nicht mehr möglich. Jeder Ton hat eine optimale Alkalikonzentration, bei der mit dem geringsten Wasserzusatz der Verflüssigungseffekt erzielt werden kann. Diese Konzentration liegt nicht immer bei der gleichen Stelle, wie bei den verdünnten Suspensionen. Der Versuch zeigt, wie stark diese Optima auseinander liegen können. Daß der Humus die verflüssigende Wirkung ausübt, kann man durch den Versuch beweisen. Arbeitet man zu dem Kaolinton Humus ein, so fließt der Ton, ohne daß man Wasser zufügt, nur durch den Zusatz des trockenen Humus aus der Schale. Zum Beweis dafür, daß die fremden Elektrolyte, wenn sie zu stark enthalten sind, die starke Wirkung austüben und daß das Ladungsverhältnis eine Rolle spielt, setzte Vortr. beiden Schlickern Chlorbariumlösung zu. Es tritt dann sofort der umgekehrte Effekt ein, im Humuston wird das Bariumion adsorbiert, die Ladung der Teilchen wird ausgeglichen, die Masse wird wieder plastisch fest. Mit diesen Erscheinungen steht die Trocknung durch Elektroosmose in naher Beziehung. Man nimmt Humus und Alkali, um einen so weitgehend verflüssigten Schlicker zu machen, daß die schweren Teilchen zu Boden fallen. Dieser Schlicker kann nur mit der Elektroosmosemaschine getrocknet werden.

Dipl.-Ing. Helm, Berlin: „Rentabilitätsberechnungen von Transportanlagen.“ — Dr. O. Kaufmann, Niedersedlitz: „Arbeitsbeschleunigung in der Mosaikplattenindustrie.“

Patentanwalt Dr. H. Hirsch, Berlin: „Beziehungen zwischen Festigkeit und Temperatur bei feuerfesten Baustoffen.“

Man hat bei den feuerfesten Stoffen drei Fälle zu unterscheiden, die Feuerfestigkeit, den Druckerweichungsversuch und die reine Materialfestigkeit, d. h. Druckfestigkeit. Erschlossen wurde dies Gebiet durch die Bestimmung der Feuerfestigkeit, die Kegelprobe, bei der nur die Temperatur auf den Probekörper wirkt. Das Bereich von SK 26–36 erfaßt nur ein Gebiet von 210°, um größere Unterschiede zu erzielen, wurde zur reinen Hitzeinwirkung die Belastung zugefügt und damit der Druckerweichungsversuch geschaffen. Hierbei sind drei Formen möglich: man untersucht bei gleichbleibender Belastung und gleichbleibender Temperatur oder man untersucht bei gleichbleibender Belastung und steigender Temperatur, oder endlich, die Versuche werden durchgeführt bei steigend sich ändernder Belastung und Temperatur. Beim Druckerweichungsversuch ist das maßgebende die dauernde Einwirkung einer geringen Last während eines gewissen Zeitrums. Beim reinen Schmelzversuch wird kurze Zeit bei hoher Belastung gearbeitet. Die Belastung liegt höher als beim Druckerweichungsversuch, aber auch höher als im praktischen Feuerungsbetrieb im allgemeinen in Frage kommt, höher auch als eine dauernde Belastung einzuwirken vermag. Die Druckfestigkeitsbestimmung an sich vermittelt einen Einblick in das Verhalten der feuerfesten Stoffe und gibt Anhaltspunkte über die richtige Herstellung. Vortr. geht nun auf die Durchführung des Druckerweichungsversuchs näher ein und bringt die Ergebnisse der Untersuchungen an Schamottesteinen. Die Anfangsfestigkeiten bei Schamottesteinen sind immer geringer, man erhält einen Höchstwert bei etwa 1000°, der viel höher ist als die Druckfestigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Eine unmittelbare Beziehung zwischen Gesamtorenvolumen und Raumgewicht ist nicht vorhanden, es zeigte sich, daß der Versuch bei feuerfesten Steinen, die auf oxydischer Grundlage aufgebaut sind, anders verläuft. Die guten Silicatsteine zeigen im kalten Zustand eine größere Druckfestigkeit als bei hoher Temperatur. Bei schlechten Steinen tritt bei etwa 800° eine Steigerung der Druckfestigkeit auf. Eisenreiche Steine sind im kalten Zustand am besten, eisenarme zeigen ein Maximum