

die Fluoreszenzanalyse so notwendigen Testproben⁵⁾ im Dunkeln aufzubewahren; dann ist es auch möglich, durch Belichtung von Filtrierpapier im unfiltrierten Quecksilberlichte während einer halben bis zu einer ganzen Stunde wirklich fluoreszierendes derartiges Papier zu erhalten.

⁵⁾ Hätinger, Jörg u. Reich, Ztschr. angew. Chem. 41, 815 ff. [1928].

pier für die Adsorptionsversuche zu erhalten. Endlich lassen sich vielleicht aus der Zeit, die zur Fluoreszenzänderung notwendig ist, noch weitere Schlüsse ziehen, die namentlich in bezug auf die in der Natur so häufig auftretende blaue Fluoreszenz wünschenswert wären; eine Frage, die noch näher untersucht werden soll.

[A. 135.]

Nachträge zur 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker vom 30. Mai bis 3. Juni in Dresden.

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Priv.-Dozent Dr. A. Simon, Stuttgart: „Aus der Komplexchemie des Lithiums.“

Die experimentellen Grundlagen zum Ausbau einer systematischen Verwandtschaftslehre sind von Biltz und seiner Schule fast ausschließlich durch Studien an Ammoniakaten einer außerordentlich großen Zahl von anorganischen Salzen geschaffen worden. Da nun die Möglichkeit besteht, durch geeignete Variation der komplexbildenden Komponente neue Gesichtspunkte zur Beurteilung des valenzchemischen Verhaltens der Metalle und ihrer Salze zu gewinnen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Gläuner versucht, bei den Lithiumhalogeniden den Addenden Ammoniak wenig aber systematisch zu variieren und an seiner Stelle die Methylsubstitutionsprodukte, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin zu verwenden. Wir wählten Lithium als Zentralatom, da dessen einfache atomistische Struktur besonders klare Verhältnisse erwarten ließ. — Gearbeitet wurde im Tensieudiometer, indem man bei -80° über den völlig reinen, trockenen, luftfreien, vorher mit Ammoniak aufgelockerten Lithiumhalogeniden die Methylamine kondensierte und die sich dabei bildenden komplexen Salze isobar bei 14 mm abbaute. Es entstehen dabei weiße, voluminöse Salze, und zwar bildet das LiCl mit Monomethylamin eine 4er-, eine 3er-, eine 2er- und eine 1er-Monomethylaminverbindung. Beim Dimethylamin treten maximal 3 Mole in Reaktion und bilden eine 3er-, 2er- und 1er-Verbindung, während das Trimethylamin nur noch eine 2er- und 1er-Verbindung mit dem Lithiumchlorid einzugehen vermag. Das LiBr bildet mit Monomethylamin 5 Verbindungen, wovon 5 und 4 wenig löslich ineinander sind und auch 2 und 1 Mischkristalle bilden. — Auch mit Dimethylamin lassen sich beim Bromid 5 ganzmolege Verbindungen realisieren. Außerdem treten Verbindungen mit gebrochener Molzahl auf, während mit Trimethylamin nur ein 2er- und 1er-Komplex herzustellen ist. — Beim System LiJ-Monomethylamin gehen maximal 3,5-Mole des letzteren in Reaktion, während denn hier überhaupt die Verbindungen mit gebrochener Molzahl zunehmen. — Mit Diamin bildet das Jodid maximal eine 3er-Verbindung und mit dem Triamin maximal eine 2er-Verbindung. Alle diese Salze sind weiß. Die letzten Reste der einzelnen Amine werden auch hier erst bei wesentlich erhöhter Temperatur abgegeben. — Da bei diesen Untersuchungen sowohl das Anion als auch der Addend variiert wurden, ergaben sich prinzipiell 2 Vergleichsmöglichkeiten: 1. Vergleich der verschiedenen komplexen Verbindungen bei gleichem Halogenid mit verschiedenen Aminen und 2. Vergleich der verschiedenen komplexen Verbindungen bei gleichem Amin und verschiedenen Lithiumhalogeniden. — Beim Vergleich nach 2 ergibt sich, daß die Anlagerungsfähigkeit beim Bromid ein Maximum erreicht. Im allgemeinen steigt die Zersetzungstemperatur bei gleicher Molzahl Amin vom Chlorid über Bromid zum Jodid. Der Vergleich nach 1. ergibt, daß die Anlagerungsfähigkeit zwar beim Bromid wieder ein Maximum aufweist, daß sie aber vom Mono- zum Trimethylamin abnimmt. Weiterhin scheint sich die Größe des angelagerten Moleküls in einer Abnahme der Anlagerungsfähigkeit auszuwirken, und beim Triamin macht sich die Größe des Addenden, wenn man von den chemischen Verschiedenheiten dieser Amine zuerst einmal abieht, schon stark nivellierend bemerkbar, insofern, als hier alle 3 Lithiumhalogenide maximal nur noch eine 2er-Verbindung bilden. Auch die Zersetzungstemperaturen sind bei

gleicher Molzahl beim Triamin am niedersten und steigen im allgemeinen über das Di- zum Monomethylamin. — Aus den Valenzisobaren, sowie Bildungswärmen ergibt sich, daß die Komplexe mit niedriger Molzahl am beständigsten sind, jedoch deuten die starken Diskontinuitäten der Valenzisobaren darauf hin, daß die Methylamine teilweise in verschiedenen Koordinationsschalen angelagert wurden, wodurch auch die 5er-Verbindungen verständlich werden, die ja nach den Berechnungen von Hüttig und Straubel bei Anlagerung in derselben Koordinationsschale im allgemeinen nicht zu erwarten sind.

Diskussion: Die Herren Pfeiffer, Schneider u. Votr.

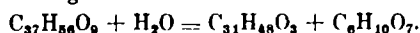
III. Fachgruppe für organische Chemie.

K. Rehorst: „Über das Saponin der Zuckerrübe.“ (Aus dem Institut für Biochemie und landwirtschaftliche Technologie der Universität Breslau.)

Zur Darstellung des Saponins wurden Trockenschnitzel aus Rübenzuckerfabriken mit Natronlauge ausgezogen. Das Filtrat wird angesäuert und liefert einen Niederschlag, aus dem das Saponin durch Auskochen mit Alkohol und Fällen der Lösung mit Petroläther erhalten werden kann. Reinigung erfolgt durch Umfällen, Ausziehen mit Wasser, Dialyse sowie durch Extraktion mit Äther, in dem das Saponin löslich ist. Ausbeute an reinem Saponin 0,5%, berechnet auf Trockenschnitzel. F. Ehrlich und K. Rehorst stellten fest, daß der einzige Kohlenhydratbestandteil des Rübensaponins d-Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, ist. Diese Aldehydcarbonsäure ist bei dieser Gelegenheit zum ersten Male rein und kristallisiert gewonnen worden; sie macht 30% des Saponinmoleküls aus. — Für das Zuckerrübensaponin wird die Formel $C_{31}H_{48}O_8$ aufgestellt (Andrlík $C_{32}H_{50}O_8$, van der Haar $C_{31}H_{50}O_8$). Das Sapogenin enthält keine Doppelbindung und kristallisiert mit 2 Molekülen Kristallwasser, $C_{31}H_{46}O_3 \cdot 2H_2O$, die bei 100° weggetrocknet werden können. Ältere Präparate halten gelegentlich selbst beim Trocknen bis 150° ein halbes Molekül Konstitutionswasser zurück, $C_{31}H_{48}O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. — Die Anwendung der von Winterstein und namentlich van der Haar für Sapogeninuntersuchungen eingeführten Zinkstaubdestillation auf das Rübensapogenin lieferte neben Kohlensäure und brenzlig riechenden flüchtigen Produkten ein dickes Öl, das zum Teil mit Wasserdämpfen übergetrieben werden konnte. Der nicht flüchtige Anteil war gelb, grünlich fluoreszierend, und gab ebenso wie das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl, sowie das Saponin und das Sapogenin die Liebermannsche Cholestolprobe. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil wurde im Vakuum fraktioniert. Ein auch nur annähernd einheitlicher Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden, was ebenso wie die verschiedenen physikalischen Konstanten (Lichtbrechungsvermögen) einzelner Fraktionen für die Uneinheitlichkeit des entstandenen Produktes spricht. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des optisch aktiven, rechtsdrehenden Öles stimmen auf die Formel $C_{31}H_{54}$. Die fast farblose, nicht mehr fluoreszierende, ziemlich dünnflüssige, zugleich ätherisch (Cedernöl) und brenzlig riechende Substanz entfärbt Permanganat- sowie Bromlösung, wodurch Doppelbindungen angezeigt werden. Bei der Hydrierung mit Palladiumchlorür wurde genau die für eine Doppelbindung berechnete Wasser-

stoffmenge aufgenommen. Aus dem Sapogenin ist also bei der Zinkstaubdestillation ein Gemisch von tricyclischen Sesquiterpenen entstanden. — Bei der Dehydrierung des Sapogenins mit Selen nach Diels¹⁾ wurde ein Öl und ein kristalliner Körper erhalten. Das Öl lieferte ein orangerotes Pikrat, das nach öfterem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 114–116° zeigte. Aus den Mutterlaugen wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert und lieferte ein gelbes Styphnat, dessen Schmelzpunkt nach umständlicher Reinigung zu 119–123° gefunden wurde. Es ist demnach mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der Dehydrierung mit Selen aus dem Rübensapogenin die nach Ruzicka's Untersuchungen über Sesquiterpene den Naphthalinkern enthaltenden Kohlenwasserstoffe Cadalin und Eudalin entstanden sind, da als Schmelzpunkte für Cadalinpikrat 114–115°, für Eudalinstyphnat 119–120° angegeben werden. — Der bei der Dehydrierung mit Selen entstandene kristalline Körper vom Schmelzpunkt 273–275° zeigte die Lieberman'sche Reaktion nicht mehr und erwies sich durch Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse als ein noch ein Atom Sauerstoff haltiges weitgehend dehydriertes Produkt mit dem noch fast vollständig unversehrten Kohlenstoffskelett des Sapogenins. Die starke Einbuße an Wasserstoff diesem gegenüber ist wahrscheinlich auf die Bildung eines neuen Benzolkernes aus den Isopropylgruppen der beiden Sesquiterpenkomponenten des Sapogenins zurückzuführen.

Auf Grund der Spaltprodukte ergibt sich für das Rübensaponin die Formel $C_{37}H_{56}O_6$ und für seine Hydrolyse folgende Gleichung:



Das Saponin, dessen Formel mit Elementaranalysen gut im Einklang steht, erwies sich durch stimmende Titration, wie zu erwarten stand, als eine zweibasische Säure, deren Acidität auf die freien Carboxylgruppen des Sapogenins und der d-Glykuronsäure zurückzuführen ist. Die Spaltprodukte konnten in der aus der Gleichung hervorgehenden Menge innerhalb der Fehlergrenzen nachgewiesen werden.

Eine genaue Beschreibung der Versuche, sowie die Bekanntgabe der analytischen Daten und physikalischen Konstanten soll demnächst an anderer Stelle erfolgen.

X. Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Geschäftliche Sitzung¹⁾:

Ergebnis der Vorstandswahlen: 1. Vorsitzender Geh. Rat Lohne, München; 2. Vorsitzender Prof. Dr. Kraus, Dresden; Schriftführer Dr. Ferber, München; Kassenwart Dr. Gonsel, Leverkusen.

Geschäftliche Sitzung²⁾:

Diskussion zum Vortrag Zirsch: „Die Beurteilung der Leuchteit von Färbungen“.

Lohne empfiehlt die Wiederaufnahme der ganz alten Versuche von Cherreul. Bucherer betont, daß die Änderungen des Substrats, z. B. weiße Wolle, natürlich unberücksichtigt bleiben müssen und daß bei Änderungen des Farbtons selbst die vorgetragene Berechnungsart nicht angewendet werden kann. Reddellien fragt, ob die neuartigen Normungen auch für die Gebiete Blau und Violett angewendet werden können, da ja das Auge in diesem Gebiet nicht sehr empfindlich ist. Votr. erwidert, es sei durchaus möglich gewesen, auch in diesem Gebiet zu messen. Bucherer fragt nach der Art der Naphthol-Kombinationen, die verwendet wurden, worauf Votr. erwähnt, diese Kombinationen seien selbst hergestellt worden. Beil bezweifelt, daß man ohne genügende Mitwirkung des Auges mit dieser Berechnungsart sehr weit kommen wird, und Lehne ergänzt, daß derartige Messungen sehr oft von praktischen Erfahrungen abweichen.

Immerheiser fragt, wie die totale Verschiebung der Beziehungen zwischen Schwarz- und Weißgehalt und Vollfarbe

möglich ist, wo man doch annehmen sollte, daß diese Veränderungen konform verlaufen sollten. Votr. weist darauf hin, daß V der Vollfarbenanteil, nicht der Farbton selbst ist, und daß V nur aus W und S berechenbar ist, ferner, daß die Färbungen, die sich im Weiß ändern, am unechtesten erscheinen. Uhlig meint, daß man auch mit dem Spektrum arbeiten könne, also ohne Schwarz- und Weißgehalt, da letztere nicht einwandfrei seien. Votr. erwidert, daß die Bestimmungen von W und S einwandfrei seien. Müller weist darauf hin, daß alle Zahlen, die nach irgendeiner Methode gefunden werden, vollkommen davon abhängig sind, zu welchem zufälligen Zeitpunkt die Messung vorgenommen wurde. Vergleich der verschiedenen Art des Verschießens von Naphthol-AS- und Küpenfärbungen; bei Küpenfärbungen vom Beginn bis zum Ende ziemlich gleiches Verschießen, Naphthol-AS-Färbung zunächst längere Zeit wenig verschießend, dann rapid abfallend. — Dem Redner ist dies bekannt, es handelt sich hier aber nur um die Methode.

Diskussion zum Vortrag Prof. Dr. Waentig: „Über das Bleichen von Rohcellulose.“

Lohne fragt, ob das vorgetragene Bleichverfahren für Baumwollbleiche Vorteile bietet, was Redner verneint, weil die Baumwollcellulose eine andere zusammengesetzte Cellulose sei als Holzcellulose. Das Verfahren bezweckt Entfernung des Lignins, außerdem ist Baumwollcellulose eine sehr reine Cellulose, die nur mechanisch verunreinigt ist. Exakte Versuche liegen nicht vor.

XIV. Fachgruppe für Wasserchemie.

Dr. Stephan: „Das Verhalten der im Wasser enthaltenen Kieselsäure im Dampfkessel.“

Votr. gab zunächst einen kurzen Überblick über die bisher erschienenen Veröffentlichungen, die aber kein klares Bild über das Verhalten der Kieselsäure zu geben vermögen. — Bei eigenen Versuchen mit kolloid-chemischen Methoden konnten Kieselsäureverbindungen aus Wässern ausgeschieden werden, die die bisher vermutete Kolloidalität der im Wasser vorhandenen Kieselsäure bzw. Kieselsäureverbindungen bestätigen. Freie Kieselsäure kommt nach Ansicht des Votr. nur in ganz vereinzelten Fällen vor. Diese Kieselsäure erweist sich dann bei alkalischem Kesselinhalt als alkalilöslich, während die kolloidalen Kieselsäureverbindungen nicht in Lösung gehen. Die ausgeschiedenen Kieselsäureverbindungen bestehen aus Kalk-, Magnesium-, Aluminium- und Eisen-Silicaten. Auf Grund vieler Untersuchungen wurde festgestellt, daß es wichtig ist, das Verhältnis zwischen Kieselsäure und den übrigen Härtebildnern zu berücksichtigen, da die Kieselsäure erst anfängt, ihre außerordentlich ungünstigen Eigenschaften, wie hohes Wärmestauvermögen und außerordentlich festes Anhaften an den Kesselwandungen, zu zeigen, wenn der Kieselsäuregehalt der Kesselsteine über 10% hinausgeht, wobei das Maximum erreicht wird, wenn der Kieselsäuregehalt auf 40, 50 und sogar bis 70%, dem höchsten je beobachteten Kieselsäuregehalt, hinaufgeht. Der Kieselsäuregehalt von natürlichen Wässern schwankt zwischen wenigen Milligramm bis höchstens ca. 30–40 mg per Liter. Bei harten Wässern zeigt die Kieselsäure ihren ungünstigen Einfluß nicht, dagegen vermögen weiche Wässer die ungünstigen Wirkungen der Kieselsäure besonders hervortreten zu lassen, um so mehr, als gerade diese weichen natürlichen Wässer relativ hohe Kieselsäuregehalte aufweisen. Chemisch gereinigte Wässer zeigen einen relativ hohen Kieselsäuregehalt, der absolut dem ursprünglichen Gehalt sehr nahe liegt. Die Kieselsäure wird also durch eine chemische Reinigung nicht ausgeschieden, sie gleitet mit durch, wird dadurch relativ hoch angereichert, so daß hier ähnliche Verhältnisse wie bei natürlichen weichen Wässern eintreten können. — Aber nicht nur das Wasser ist für die Bildung von Kesselstein hohen Kieselsäuregehaltes verantwortlich zu machen, sondern auch die Kesselform ist mitbestimmend, indem bei Umlaufkesseln, also der Hauptsache nach Wasserrohrkesseln, eine selektive Abscheidung der einzelnen Kesselsteinbildner stattfindet, und zwar gerade in der unangenehmen Weise, daß die Kieselsäure in angereicherter Form an den höchst beanspruchten Teilen des Kessels bevorzugt zur Ausscheidung kommt. — Das ganze Verhalten der Kieselsäure bzw. deren Verbindungen läßt sich aus dem kolloidalen Charakter des Vorkommens im Wasser er-

¹⁾ Auch an dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. O. Diels, Kiel, für die freundlichst erteilte Einwilligung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 636 [1928].

³⁾ Vgl. ebenda 41, 638 [1928].