

dabei ist aber zu bedenken, daß zwischen SiC und TiC und zwischen AlN und ScN<sup>116)</sup> ebensolche sprunghaften Übergänge vom schlechten Leiter zum metallischen Leiter erfolgen, ohne daß in anderen Eigenschaften sehr große Änderungen zu erkennen sind. Friederich und Sittig<sup>117)</sup> weisen darauf hin, daß die Schmelzpunkte sowohl der binären Verbindungen (z. B. LiCl, BeO, BN, CC) wie auch der Elemente von der ersten zur vierten Gruppe ziemlich regelmäßig ansteigen, ohne merkliche Diskontinuität. Offenbar ist auch hier die Zahl der Elektronen, die an der Bindung beteiligt sind, wichtiger als die Art der Bindung selbst.

e) Metalle → Salze. Hier wären die von der Forschung etwas stiefmütterlich behandelten intermetallischen Verbindungen zu besprechen. Für diese war schon im letzten Bericht darauf hingewiesen, daß sich durchaus Anzeichen für Polarität finden, sowohl nach dem Verhalten in flüssigem NH<sub>3</sub><sup>118)</sup> wie nach den Wanderungerscheinungen, die man bei der Elektrolyse ohne Lösungsmittel findet<sup>119)</sup>. Auch in bezug auf Härte, Sprödigkeit usw. stehen die intermetallischen Verbindungen zum Teil den Salzen sehr viel näher als den weichen, duktilen Metallen. Thermochemisch<sup>120)</sup> zeigte sich, daß die Bildungswärmen teilweise ziemlich groß und mit denen von Salzen durchaus vergleichbar sind; im Gegensatz dazu scheinen sich metallische Lösungen, wie sie z. B. im Messing vorliegen, ohne merkliche Wärmeentwicklung zu bilden<sup>121)</sup>. Bezuglich der intermetallischen Verbindungen zeigte sich nach Biltz ein Einfluß elektrochemischer Art: die Bildungswärmen sind um so größer, je unedler die Komponenten sind; es ist dabei nicht nötig, daß die Differenz der chemischen Charakters besonders groß ist, wesentlich ist nur die Häufung unedler Komponenten. Dieses Ergebnis wurde neuerdings von Biltz und Meyer<sup>122)</sup> an einer Reihe von Amalgamen bestätigt.

Sehr bedeutungsvoll für das Problem der intermetallischen Verbindungen sind die Untersuchungen von Westgren und Phragmen<sup>123)</sup>. Diese Forscher untersuchten insbesondere solche Systeme, in denen die einzelnen „Verbindungen“ eine sehr große gegenseitige Löslichkeit zeigen, und führen an, daß es bei solch großen Konzentrationsbezirken gleicher Struktur un-

<sup>116)</sup> Friederich u. Sittig, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 143, 293; 144, 169 [1925].

<sup>117)</sup> Ebenda 145, 251 [1925].

<sup>118)</sup> Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1216 [1922].

<sup>119)</sup> Kremann, Ztschr. physikal. Chem. 110, 559 [1924].

<sup>120)</sup> W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 134, 37 [1924].

<sup>121)</sup> Mehl u. Mair, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 55 [1928].

<sup>122)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 23 [1928].

<sup>123)</sup> Letzte Veröffentlichung Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175, 90 [1928].

zweckmäßig sei, überhaupt eine bestimmte Verbindung anzunehmen; sie nennen das ganze Gebiet „Phase“. Bei solchen Phasen findet man nun teils große, teils geringe Konzentrationsbreiten; oft liegt innerhalb einer solchen Phase gar keine Verbindung einfacher Zusammensetzung. Weiter ist festgestellt, daß die gleichen Phasen, wie man sie in den Systemen Cu/Zn, Ag/Zn, Au/Zn findet, auch in den Systemen Cu/Al, Cu/Sn, Ag/Al und Ag/Sn auftreten, aber mit einer offenbar gesetzmäßigen Verschiebung der atomprozentischen Zusammensetzung. Ein solches Verhalten ist schwer zu verstehen, wenn man die Auffassung über die Bindung bei Ionengittern auf diese Verhältnisse überträgt; Westgren und Phragmen nehmen an, daß nicht das Verhältnis der Atome für die Zusammensetzung der Phasen maßgebend ist, sondern das Verhältnis zwischen Atomen und Valenzelektronen; so gilt z. B. für die einander sehr ähnlichen Phasen CuZn, Cu<sub>3</sub>Al und Cu<sub>5</sub>Sn, wie schon Hummerothery<sup>124)</sup> erkannt hatte, daß dieses Verhältnis durchweg 2:3 ist. Oft sind die Verhältniszahlen aber viel komplizierter.

Ein sehr wesentlicher Faktor bei der Beurteilung des chemischen Zustandes von Legierungen ist die Härte. Nun stört dabei aber oft, daß man bei den üblichen Bestimmungsmethoden auch Gleiteffekte und ähnliches mißt. Mehl und Mair<sup>125)</sup> untersuchten daher für eine Reihe von Legierungen, meist feste Lösungen, die Kompressibilitäten, um so eine der chemischen Affinität entsprechende „chemische“ Härte zu messen, gegenüber der „physikalischen“, in der auch noch die Gleitwiderstände einbegriffen sind. Die Kompressibilität war durchweg bei Legierungen kleiner, als der Mischungsregel entspricht, jedoch waren die Unterschiede bei weitem nicht so groß wie in der Härte; getempelter und abgeschreckter Stahl zeigten dieselbe Kompressibilität.

Zu der vielfach diskutierten Frage der namentlich von Tamman untersuchten „Einwirkungsgrenzen“, d. h. des Umstandes, daß bei gewissen Konzentrationen von Mischkristallen sprunghafte Änderungen des elektrochemischen Verhaltens beobachtet werden, brachten Borelius, Johansson und Linde<sup>126)</sup> den Nachweis, daß vielfach bei niedriger Temperatur die von Tamman geforderte geordnete Anordnung vorhanden ist, bei höherer dagegen nicht.

(Fortsetzung folgt.)

[A. 30.]

<sup>124)</sup> Journ. Inst. Metals 35, 313 [1926].

<sup>125)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 55, 73 [1928].

<sup>126)</sup> Ann. Physik Chem. (4) 78, 439 [1925]; 82, 449 [1927]; 86, 291 [1928]. Vgl. dazu aber auch Le Blanc, Richter u. Schiebold, Ann. Physik Chem. (4) 86, 929 [1928], die im System Au/Cu die Tammanischen Voraussagen nicht bestätigt fanden.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten

in Göttingen am 8. und 9. Februar 1929.

Vorsitzende: Komppa, Helsingfors, Walden, Rostock, Pfeiffer, Bonn, Borsche, Frankfurt, Roth, Braunschweig, Wibaut, Amsterdam.

W. A. Roth, Braunschweig: a) „Zur Thermochemie metallurgisch wichtiger Reaktionen.“

Die Bildungswärmen der Eisen-, Mangan- und Nickelverbindungen sind nur ungenau bekannt. Im Braunschweiger Institut für physikalische Chemie werden die Zahlen mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft neu bestimmt (Dr. O. Doepeke, Dipl.-Ing. D. Müller, Dr. Grau, Dr. Chall, Dr. Umbach). Die Methoden sind: Verbrennung in der Bombe unter genauer Analyse der Aus-

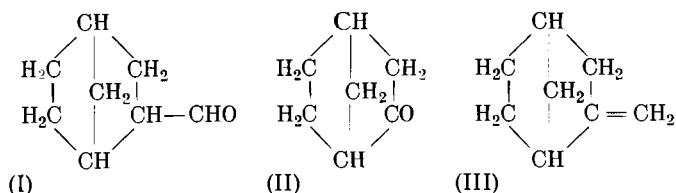
gangs- und der Reaktionsprodukte, bei endothermen Reaktionen unter Zusatz einer genau definierten Hilfssubstanz (nicht Zuckerkohle!), ferner Lösen in Salzsäure oder Fluorwasserstoffsäure in einem bei 50 oder 100° arbeitenden Calorimeter. Es ergibt sich, daß sehr viele Werte in der Literatur falsch oder unsicher, meistens zu klein sind (Bildungswärme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>C). Andere wie die von Fe<sub>3</sub>C und Ni<sub>3</sub>C sind sogar der Größenordnung nach falsch. Aus den bisher vorliegenden Werten ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen der Bildungswärme und der Ordnungszahl benachbarter Elemente. Die Arbeit wird fortgesetzt, die erste Veröffentlichung erfolgt voraussichtlich im Frühjahr, wenn einige Hilfsbestimmungen erledigt sind. — Diskussion: Biltz.

b) „Die Zersetzungswärme der flüssigen Stickstoffwasserstoffsäure“ ist nicht genau bekannt. Berthelot leitete sie aus der Neutralisationswärme von N<sub>3</sub>H, aq mit NH<sub>3</sub>, aq, der Lösungs- und Verbrennungswärme von festem N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> für eine verdünnte

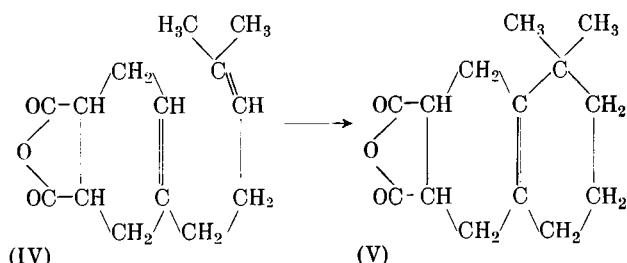
wässerige Lösung ab; die Zahlen schwanken je nach der Berechnungsart um etwa — 55 kcal pro Mol. herum. Die Lösungswärme der flüssigen reinen Säure ist unbekannt, aber voraussichtlich klein. Votr. versuchte mit Dr.-Ing. F. Müller das schwierige Problem auf anderem Wege zu lösen: organische flüssige Derivate werden verbrannt ( $C_6H_5 \cdot N_3$  und  $N_3 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$ ; Präparate von Lindemann, Braunschweig), von der Verbrennungswärme werden die ziemlich genau bekannten „Wärmewerte“ der Gruppen  $C_6H_4$  bzw.  $CH \cdot COO \cdot C_2H_5$  sowie die Verbrennungswärme von  $\frac{1}{2} (H)$  abgezogen. So resultieren für die Zersetzungswärme der reinen, flüssigen Säure größere Werte zwischen 60 und 70 kcal pro Mol. — Diskussion: Klemm.

O. Diels, Kiel (in Gemeinschaft mit K. Alder): „Überführung von „Dienen“ in Terpene, Campher und heterocyclische Systeme.“

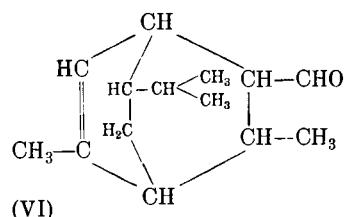
O. Diels und K. Alder haben vor etwa einem Jahr berichtet, daß es gelingt, die Anhydride ungesättigter Säuren, sowie ungesättigte Aldehyde an „Diene“ der verschiedensten Art anzulagern, wodurch eine große Zahl hydroaromatischer Synthesen ermöglicht wurde. Diese Untersuchung ist auf breitesten Basis fortgesetzt worden und hat zu theoretisch und praktisch wichtigen Ergebnissen geführt. So ist es gelungen, ausgehend von dem nach der neuen Methode leicht zugänglichen Endomethylen-2,5-hexahydrobenzaldehyd (I) zum **Norcamph er** (II) und zum **Norecamphen** (III) zu gelangen:



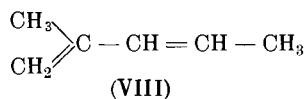
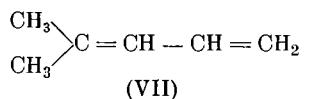
Ferner konnte die Richtigkeit der jetzt geltenden Myrcen-Formel durch Darstellung eines Anlagerungsproduktes mit Maleinsäureanhydrid (IV) und dessen Isomerisation zu einem Naphthalinderivat (V) streng bewiesen werden:



Die Anlagerung von Acrolein oder Crotonaldehyd an alle möglichen Butadiene führt zu einer großen Zahl von Abkömmlingen des Tetrahydrobenzaldehyds, die sich leicht zu den entsprechenden Derivaten des Hexahydrobenzaldehyds hydrieren lassen und für zahlreiche Synthesen wertvolle Ausgangsmaterialien schaffen. Selbst an kompliziertere Diene, wie  $\alpha$ -Phellandren, lassen sich Aldehyde wie Acrolein oder Crotonaldehyd mit Leichtigkeit anlagern, obwohl dabei Systeme mit aus 2 C-Atomen bestehenden Brücken gebildet werden, z. B.:



Daß die Addition sich im allgemeinen in 1,4-Stellung abspielt, hat sich in einigen Fällen streng beweisen lassen. Das Studium der Anlagerung ungesättigter Aldehyde an Hexadiene hat dazu geführt, das Kapitel dieser Kohlenwasserstoffe einer experimentellen Kritik zu unterwerfen. Dabei hat sich mit aller Schärfe feststellen lassen, daß ein bisher als 1,1-Dimethylbutadien (VII) aufgefaßter Kohlenwasserstoff in Wahrheit 2,4-Dimethylbutadien (VIII) ist:

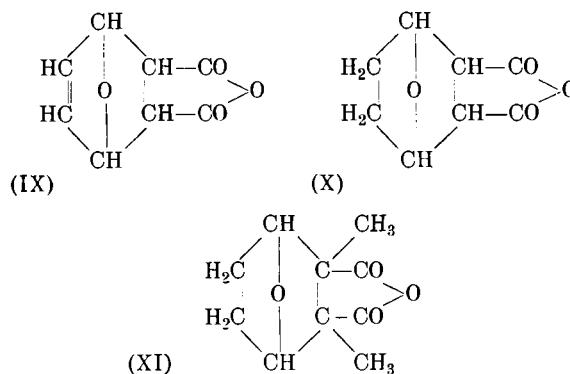


Es ist dies eine offenbar besonders begünstigte Anordnung, da auch verschiedene andere, in der Literatur beschriebene Vorgänge zu diesem „Dien“ führen.

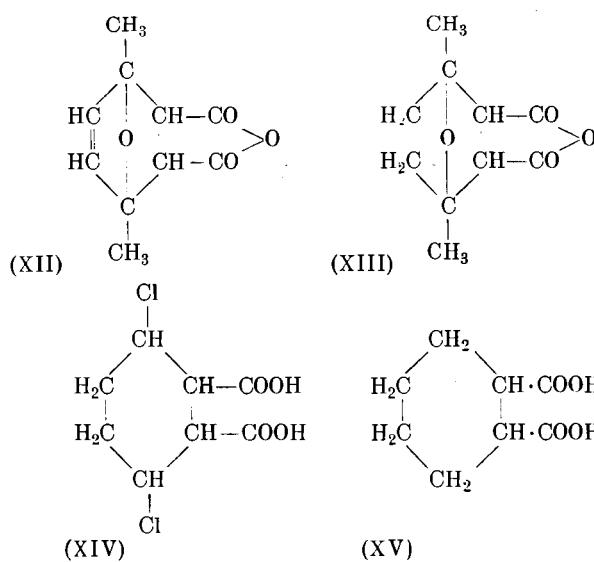
Das Studium der Produkte, die durch Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien und Cyclohexadien und darauf folgende Hydrierung sich bilden, die also eine Endomethylen- resp. Endoäthylen-Brücke enthalten, hat zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß die daraus leicht zu gewinnenden trans-Säuren — im Gegensatz zur trans-Hexahydrophthalsäure — keine Anhydride zu bilden vermögen. Man kann sich am Modell davon überzeugen, daß für die beiden genannten Fälle in der Tat durch die feste Verankerung des Cyclohexanringes durch die eingebaute Brücke eine räumliche Näherung der Carboxyle, die die Vorbedingung für die Wasserabspaltung bildet, nicht möglich ist, während beim einfachen Cyclohexanring eine spannungsfreie Form existiert, wo eine derartige Annäherung stattfindet. — Es werden also durch diese Beobachtung die modernen Anschauungen über die Struktur des Cyclohexanringes auf eine experimentell gesicherte Grundlage gestellt.

Schließlich wurden die bei den einfachen Dieninen studierten Anlagerungsreaktionen auch auf heterocyclische Systeme ausgedehnt und hierbei beim Furan und Pyrrol interessante Ergebnisse gewonnen.

Furan und Maleinsäureanhydrid treten zusammen zu einem Produkte (IX), das sich leicht hydrieren lässt zu einem Stoffe

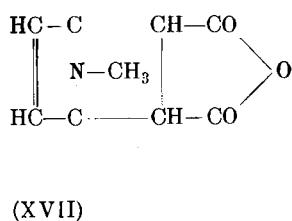
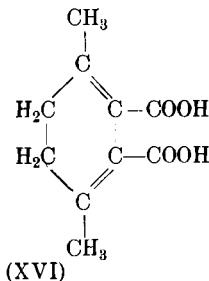


(X), der sich vom Cantharidin (XI) nur durch das Fehlen von 2  $\text{CH}_3$ -Gruppen unterscheidet und ein „Norcantharidin“ vorstellt. Durch Addition von Dimethyl-Furan an Maleinsäure-anhydrid wird ein Produkt (XII) gewonnen, das sich durch Hydrierung in „Isocantharidin“ (XIII) überführen lässt:



Interessant ist die Aufspaltung von „Norcantharidin“ und „Isocantharidin“ durch Salzsäure. Im ersten Falle entsteht eine Dichlorhexahydrophthalsäure (XIV), die sich leicht zur Hexahydrophthalsäure (XV) reduzieren lässt. Beim „Isocantharidin“

verläuft die Aufspaltung durch Salzsäure anders. In diesem Falle wird direkt Dimethyldihydrophthalsäure (XVI) gebildet, die sich zu der entsprechenden bereits bekannten Dimethylphthalsäure oxydieren läßt.



Auch N-Methylpyrrol liefert mit Maleinsäureanhydrid ein charakteristisches Additionsprodukt, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß auch in diesem Falle die Addition in 1,4-Stellung verläuft und zur Verbindung XVII führt. — Die neuen Synthesen gewähren uns einen interessanten Einblick in die Werkstatt der Natur, denn offenbar wird nach denselben Prinzipien eine Unzahl von Stoffen gebildet, die im pflanzlichen und tierischen Organismus vorkommen. — Diskussion: Windaus, Skita, Ruzicka, Walden, Roth, Komppa, Orthner.

W. Borsche, Frankfurt: „Über Pseudomethysticin und die katalytische Hydrierung des Methysticins.“

Diskussion: Hückel, Skita, Windaus, Wibaut, Walden.

H. J. Watermann, Delft: „Die Wasserstoffzahl.“

Die Entwicklung der technischen Hydrierungsprozesse hat uns immer mehr dazu gebracht, Methoden auszuarbeiten, welche uns über die Natur der Ungesättigtheit der Reaktionsprodukte Auskunft geben können. Die allgemein üblichen Halogenzahlen, obwohl sie bei fetten Substanzen oft ziemlich genaue Resultate geben, genügen nicht immer. Man hat mit zahlreichen Abweichungen zu tun, z. B. Nebenreaktionen, die Bildung von „Kohle“, und die Substitution. Schließlich haben wir in mehreren Fällen mit Gleichgewichten zu tun, worüber noch vor kurzer Zeit eine ausführliche Arbeit von van der Steur<sup>1)</sup> erschienen ist. Das Studium der Gleichgewichtskonstante ist besonders interessant, da es uns in vielen Fällen über die Struktur der ungesättigten Verbindungen unterrichten kann. Andererseits lehrt das Studium dieser Gleichgewichte, wie verwickelt der bei der Halogenzahlbestimmung stattfindende Reaktionsmechanismus ist. Deshalb wird es wichtig sein, wenn man über eine Methode verfügt, bei welcher wenigstens mehrere der hier genannten Nebenreaktionen nicht stattfinden können. Bei der Bestimmung der Wasserstoffaddition wird man keine Beschwerde haben mit Abscheidung von Kohle und mit Substitutionerscheinungen. Viele der bekannten Forscher, welche sich mit der katalytischen Hydrierung beschäftigt haben, bestimmten dann auch Wasserstoffzahlen. An erster Stelle ist hier die Arbeit Bedford zu nennen<sup>2)</sup>, der eine quantitative Methode zur Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffs ausgearbeitet hat. Er arbeitete mit Ölsäure, welche er unter Verwendung von auf Bimsstein gefälltem metallischem Nickel katalytisch hydrierte. Später haben auch Paal, Willstätter und Skita<sup>3)</sup> sich mit einer quantitativen Bestimmung der Wasserstoffaddition beschäftigt. Grün<sup>3)</sup> beschreibt eine Methode, wobei er Palladiumkohle als Katalysator verwendete, während sein flüssiges Medium gereinigtes Paraffinöl war. Persönlich habe ich über seine Methoden keine Erfahrungen. Unsere Absicht war, eine Methode auszuarbeiten, wobei wir den Wasserstoffverbrauch auch für Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine höhere Dampfspannung haben, messen könnten. Das Prinzip unserer Methode ist außerordentlich einfach: wir bringen ein gemessenes Volumen Wasserstoff in das Hydrierungsgefäß, und nach der

<sup>1)</sup> J. P. K. v. d. Steur, Dissertation Delft 1928; Jodgleichgewichtskonstante von Fetten und Fettsäuren.

<sup>2)</sup> F. Bedford, Über die ungesättigten Säuren des Leinöls, Dissertation Halle 1906.

<sup>3)</sup> Vgl. A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, S. 188.

katalytischen Hydrierung pumpen wir den unverbrauchten Wasserstoff in eine Meßbürette. Bei der Ausarbeitung dieser Methode, wobei mich Dipl.-Ing. J. N. J. Perquin und H. A. van Westen tatkräftig unterstützten, haben wir zahlreiche Fehlerquellen umgehen müssen, z. B. Okklusion von Wasserstoff und sogar von Sauerstoff durch die Katalysatormetalle. Wir benutzten Palladiumkohle, wobei nicht nur das Metall selbst, sondern auch der Katalysatorträger Gas zu adsorbieren vermag. Diese Untersuchungen (Journ. Soc. chem. Ind. 47, 363 T [1928]) haben bis jetzt sehr günstige Resultate geliefert. Unter unseren Versuchsbedingungen gab Cyclohexan eine Wasserstoffzahl von 0, auch Benzol gab 0, Amylen die theoretische Wasserstoffzahl. Diese Hydrierungen geschahen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei unsere Methode den Vorteil hat, daß man die Reaktionsprodukte nach der Hydrierung isolieren kann. Die eigentliche Eichung geschah mittels einer von Dr.-Ing. S. H. Bertram rein dargestellten Elaidinsäure<sup>4)</sup>. Auch mit mehreren Fettsäuren wurden einige Versuche gemacht. Für die genaue Beschreibung der Einzelheiten der Methode sei auf die Veröffentlichungen im Journ. Soc. chem. Ind.<sup>5)</sup> verwiesen. — Diskussion: Wibaut.

L. Ruzicka, Utrecht: „Über die Stereoisomerie des Dekalinringes bei Sesquiterpenen.“ — Diskussion: Hückel, Windaus, Walden.

J. H. de Boer, Eindhoven: „Adsorption an Salzschichten.“

Früher wurde schon über die Adsorption von Jod an Calciumfluorid berichtet (vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 846 [1928]). Die Adsorption entsteht dadurch, daß die Ionen der Kristalloberfläche das Jod polarisieren. Da die entstandene Dipolschicht eine zweite binden kann, diese eine dritte usw., entsteht Adsorption in mehrmolekularen Schichten. Die Isothermen von Jod an Calciumfluorid gehorchten der theoretisch abgeleiteten Formel

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = C \cdot K_1 n^{-1}$$

wo  $\pi$  der Dampfdruck,  $n$  die Anzahl adsorbiertener Schichten,  $\pi_0$  der Druck des gesättigten Dampfes,  $C$  und  $K_1$  Konstanten sind. Aus der Größe von  $C$  folgt die Energie, mit der die erste Schicht gebunden wird. Fortsetzung der Experimente mit  $\text{BaF}_2$  zeigte, daß auch hier die Isothermen in erster Näherung durch obenstehende Formel wiedergegeben werden konnten; die Energie war aber größer, was vielleicht bedeutet, daß bei diesen Salzen die Fluorionen sich an der Außenseite der Oberfläche befinden.

Die Isothermen von Jod auf  $\text{BaCl}_2$  konnten nicht mehr durch obenstehende Formel wiedergegeben werden. Nun ist diese Formel auch nur eine erste Näherung. Besser ist die Dreikonstantenformel

$$\ln \frac{\pi}{K_3 \pi_0} = K_2 K_1 n$$

Die Konstante  $K_3$  röhrt von dem Unterschied in den Verdampfungswärmen her zwischen der adsorbierten Substanz (totale Energie der Adsorption, vermindert um die Polarisationsenergie) und derselben Substanz in nicht adsorbiertem Zustand. Mit dieser Formel sind die Verhältnisse bei  $\text{BaCl}_2$  jetzt gut zu beschreiben, die Konstante  $K_3 = 1,45$ . Auch bei  $\text{CaF}_2$  ist eigentlich diese Formel besser als die Zweikonstantenformel;  $K_3 = 1,10$ . Die Adsorption von Argon an Zinnsäure (G. F. Hüttig und R. Juza, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177, 313 [1928]) wird durch die Dreikonstantenformel ebenfalls sehr gut wiedergegeben.

In Übereinstimmung mit der größeren Energie der Bindung bei  $\text{BaF}_2$  ist das Maximum der Lichtabsorption noch weiter ins Ultraviolette verschoben als bei  $\text{CaF}_2$ . — Diskussion: Biltz, Tammann, Henglein, Fricke.

W. Klemm, Hannover (gemeinsam mit K. Meisel und H. U. von Vogel): „Über die Sulfide der seltenen Erden.“

Verfasser haben die Sulfide von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er und Yb sowie die Disulfide von La und Ce dargestellt. Der

<sup>4)</sup> S. H. Bertram, Dissertation Delft 1928; Bereitung und Untersuchung von Ölsäuren.

<sup>5)</sup> 2. Mitteilung: H. I. Watermann, S. H. Bertram and H. A. van Westen, The application of the hydrogen value to unsaturated fatty acids. (Wird innerhalb kurzer Zeit erscheinen.)

geeignete Weg zur Herstellung der Sulfide ist die Chlorierung der Oxyde im Chlor-Chlorschwefel-Strom und Behandlung der erhaltenen pulverförmigen Chloride mit  $H_2S$ -Gas bei 600—900°; für die Disulfide ist der Weg über das Sulfat vorzuziehen.

Die Molekularvolumina fallen, ganz wie bei den Oxyde, vom  $\text{La}_2\text{S}_3$  bis zum  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ; Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß die Diagramme dieser Reihe untereinander sehr ähnlich sind; vielleicht sind diese Sulfide isomorph; vom  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  bis zum  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  steigen die Mol.-Volumina, im Gegensatz zu dem Verhalten der Oxyde und in Übereinstimmung mit den Chloriden, wieder an; jeder Stoff zeigte dabei ein individuelles Diagramm.

Magnetische Messungen zeigten, daß im Gegensatz zu vielen Schwermetallsulfiden hier der Magnetismus von Oxyd und Sulfid nahezu gleich ist; nur zeigte sich durchweg bei den Sulfiden eine um 0,5 bis 1 höhere Magnetonenzahl (nach Weiß). Der Magnetismus der Sulfide und Disulfide war gleich;  $\text{LaS}_2$  und  $\text{CeS}_2$  sind also, wie bereits ihr Entdecker, W. Biltz, angenommen hatte, Polysulfide entsprechend  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot \text{S}$  und  $\text{Ce}_2\text{S}_3 \cdot \text{S}$ .

Bei den Sulfiden der Cer-Gruppe zeigte sich mehrfach mit geringen Oxydgehalten eine auffällige Veränderung der Farbe; so ist  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  dunkelbraun gefärbt, bei Anwesenheit von 5% Oxyd dagegen citronengelb; das Röntgenbild dieser gelben Form ist gänzlich anders als das der braunen. — Diskussion: Wedekind.

E. Jänecke, Heidelberg: „Über die Löslichkeit von Ammonbicarbonat in Wasser bis zum Schmelzpunkt.“

Im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie in Oppau wurden bereits vor einigen Jahren genaue Löslichkeitsuntersuchungen von Ammonbicarbonat gemacht. Die Methode bestand in der Feststellung der Temperatur, bei der gewogene Mengen Salz und Wasser in zugeschmolzenem Rohr gerade keinen Bodenkörper mehr hatten. Bis  $60^{\circ}$  wurden die Versuche in einem langsam erwärmt durchsichtigen Thermo- staten ausgeführt, wobei die Röhrchen über Kopf geschüttelt wurden. Oberhalb  $60^{\circ}$  erfolgte die Messung in einem Metallblock, wobei die Verflüssigung durch einen Schlitz beobachtet wurde. Die gefundenen Zahlenwerte führten zu einer genauen kontinuierlichen Kurve, die im Bild gezeigt wurde und sich bis zum reinen Bicarbonat, das bei  $108^{\circ}$  kongruent schmilzt, erstreckt. Auf die falschen Löslichkeitswerte von Terres wurde hingewiesen. Entgegen anderen Salzen könnte in vorliegendem Falle die Darstellung über 100 % hinausgeführt werden, wobei wasserärmerne Gemische (Carbaminsäure) auftreten.

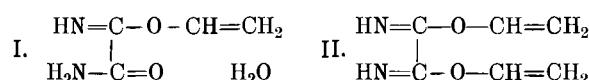
Aus Dampfdruckmessungen ergaben sich Siedekurven bei konstantem Druck. So ergibt sich für Atmosphärendruck eine Siedekurve, die vom reinen Wasser bei  $100^\circ$  zu niederen Temperaturen bei den Lösungen führt und bei etwa  $60^\circ$  die Siedetemperatur der gesättigten Lösung erreicht. Also Siedepunkterniedrigung des Wassers auf Zusatz von Salz, veranlaßt durch den hohen Dampfdruck dieses Salzes im Gegensatz zu anderen Salzen. Vortr. erwähnte, daß auch schon seit mehreren Jahren das ganze System  $\text{CO}_2$ — $\text{NH}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  weitgehend untersucht wurde mit teilweise anderem Ergebnis, als sie Terres fand, und hofft, bald darüber berichten zu können. — Diskussion: Roth, Tammann.

W. Kangro, Braunschweig: „Über die Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde.“ — Diskussion: Henglein, Wedekind, Roth.

W. Langenbeck, Münster: „*Neue organische Katalysatoren*.“

Metallfreie organische Katalysatoren sind bisher nur in geringer Zahl bekannt. Die erste Beobachtung stammt von Liebig, der im Jahre 1859 fand, daß Dicyan von wäßrigen Acetaldehyd-Lösungen katalytisch glatt zu Oxamid hydratisiert wird. Der Mechanismus dieser Reaktion war noch nicht aufgeklärt. Vortr. konnte als Zwischenverbindung einen kristallisierten Stoff von der Formel  $C_4H_8O_3N_2$  isolieren, der beim Erhitzen mit Wasser in 1 Mol. Oxamid und 1 Mol. Acetaldehyd zerfällt. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Alkalien, weniger gegen Säuren, sie verhält sich also gerade umgekehrt wie die bisher bekannten Amid-Aldehyd-Verbindungen, bei denen die Aldehydgruppe am Stickstoff des Amids angreift.

Hieraus und aus dem analogen Verhalten der Iminophenyläther ist zu schließen, daß die Zwischenverbindung ein Oxalimino-vinyläther der Formel I ist.



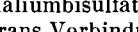
Damit steht in Übereinstimmung, daß nur solche Aldehyde, die Enolformen bilden können, hydratisierend auf Dicyan wirken, ferner die merkwürdige Tatsache, daß die Umsetzung nicht in schwach saurem Medium gelingt. Die Wasserstoffionen wirken antikatalytisch auf die Enolisierung des Aldehyds.

Alle Anzeichen sprechen dafür, daß als primäres Zwischenprodukt der Oxalimino-divinyläther (II) gebildet wird.

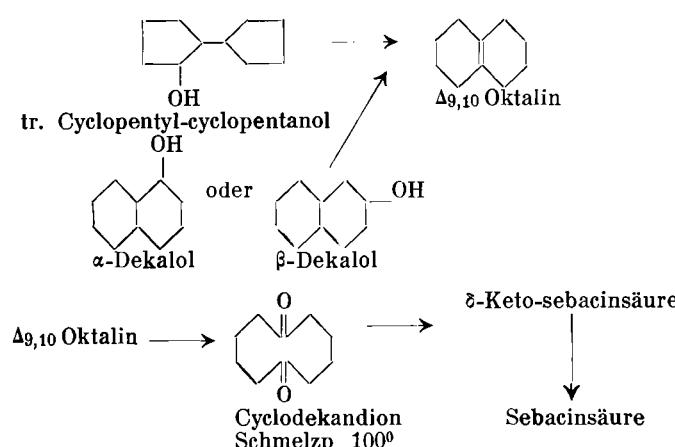
Die Wirksamkeit der organischen Katalysatoren ist sehr spezifisch auf die Struktur der Substrate eingestellt, ähnlich wie man es bei den Enzymen beobachtet. — Diskussion: Feist, Walden.

W. Hückel, Freiburg: „Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen.“

Die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus einem allycyclischen Alkohol hängt sehr von der Konfiguration des Alkohols ab. Es zeigt sich, daß diejenigen Alkohole, die in Nachbarstellung zur Hydroxylgruppe einen Substituenten tragen, besonders zur Abspaltung von Wasser neigen, wenn Hydroxyl und Substituent in *cis*-Stellung stehen, d. h. H und OH sich in *trans*-Stellung befinden. Die Toluolsulfosäureester solcher *cis*-Alkohole werden durch Kochen in methylalkoholischer Lösung oft überraschend schnell in ungesättigten Kohlenwasserstoff und Toluolsulfosäure gespalten, während die Ester der *trans*-Alkohole selbst bei tagelangem Kochen in Methylalkohol kaum verändert werden.

Die durch Wasserabspaltung entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen auch dann, wenn kein Alkohol vom Pinakolintypus vorliegt, nicht immer dasselbe Kohlenstoffgerüst wie das Ausgangsmaterial. So gibt zwar das rasch Wasser abspaltende *cis*-*o*-Cyclohexyl-cyclohexanol, Schmp. 63°, mit Zinkchlorid oder Kaliumbisulfat fast reines Cyclohexyl-cyclohexen, während die *trans*-Verbindung, Schmp. 52°, ebenso lange mit Zinkchlorid behandelt, nur etwa 75% desselben Kohlenwasserstoffs neben etwa 25% des isomeren Cyclohexyl-methyl-cyclopentens  liefert. Die von Schrauth und Görig gefundenen Isomeren des Bicyclohexans finden so ihre Erklärung als Strukturisomeren.

Einen ganz anderen Weg schlägt die Isomerisation bei der Wasserabspaltung aus dem trans-*o*-Cyclopentyl-cyclopentanol mittels Zinkchlorid ein. Selbst unter milden Bedingungen (1 Std., 150°) entsteht im wesentlichen  $\Delta_{9,10}$ -Oktalin, das, auch auf anderem Wege gewonnen, durch sein blaues Nitrosochlorid, Schmp. 91°, charakterisiert und durch Abbau mit Ozon in seiner Konstitution sichergestellt wurde:



Diskussion: Buzicka, Schoeller, Pfeiffer

A. Skita, Hannover (gemeinsam mit F. Keil): „Über eine Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole.“

Der Vortrag erscheint als Originalarbeit demnächst in dieser Zeitschrift. — Diskussion: Bruch.

P. Walden, Rostock: „Über das elektrische Leitvermögen binärer Salze in nichtwässerigen Lösungsmitteln.“

Auf Grund des Verhaltens in wässerigen Lösungen gilt gegenwärtig die Ansicht, daß „die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark, und zwar . . . weitgehend dissoziiert sind“ (Nernst, Theor. Chemie, 581 [1921]). Diese binären Salze werden daher als typische Repräsentanten der starken Elektrolyte betrachtet, und sie bilden die bekannten Ausnahmen des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes. Ihnen gegenüber stehen die schwachen Elektrolyte, die ihre molekulare Leitfähigkeit  $\lambda_v$  beim Verdünnen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ändern. An der Hand eines ausführlichen Kurvenmaterials zeigt nun Vortr. erstens, wie diese genannten typischen starken Salze der Alkalien und der alkylierten Ammoniumbasen im Verdünnungsgebiet  $v = 20 - 32 - 1024$  Liter in Wasser und wasserähnlichen Medien (z. B. Methyl- und Äthylalkohol) einen nahezu parallelen Verlauf der  $\lambda_v$ -Kurven haben, d. h. eine nahezu gleiche Änderung des Leitvermögens mit zunehmender Verdünnung aufweisen, wie aber zweitens das Bild sofort sich gänzlich ändert, wenn man z. B. Aceton als Lösungsmittel wählt, indem alsdann die vorher gleich starken Salze sich in die Gruppe der starken und der schwachen binären Salze scheiden: als starke Salze können z. B. die Jodide der Alkalimetalle und die Salze der tetra-alkylierten Ammoniumbasen angesprochen werden, während  $\text{LiCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , mono-, di- und trialkylierte Ammoniumsalze eine ganz anders geartete  $\lambda_v$ -Kurve zeigen und wie typische schwache Elektrolyte sich verhalten. Namentlich sind es die Chloride, indem z. B. das Salz  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} \cdot \text{HCl}$  in Aceton eine Dissoziationskonstante  $k = 5,5 \times 10^{-6}$  berechnen läßt. Wählt man Lösungsmittel mit noch kleineren Dielektrizitätskonstanten, z. B. Äthylchlorid (D.-K. = 10), so erweisen sich auch die Pikrate der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen als schwache Elektrolyte; das Salz  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{HOC}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  gibt für  $v = 1207$  bis 30510 eine Dissoziationskonstante  $k = 4,5 \times 10^{-8}$  (bei 25°). Erniedrigt man noch weiter die Dissoziationskonstante, indem man z. B. Dichloräthylen (D.-K. 6,7) als Ionisierungsmittel wählt, so läßt sich sogar auf ein typisches binäres starkes Salz, z. B.  $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4 \cdot \text{ClO}_4$ , als tetra-alkyliertes Ammoniumsalz, im Verdünnungsgebiet  $v = 40\,000$  bis 500 000, das Massenwirkungsgesetz anwenden, indem  $k = 0,84 \times 10^{-5}$  resultiert. Gleichzeitig tritt eine Differenzierung in den  $k$ -Werten der tetra-alkylierten Salze je nach dem Kation und Anion zutage.

Im Gebiete der schwachen Ionisatoren oder der sogenannten „Isolatoren“ verhalten sich demnach die typischen starken binären Salze wie schwache Elektrolyte, und unter Verwendung des klassischen Dissoziationsgrades  $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$  hat das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz  $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$  Geltung. — Diskussion: Biltz, Wibaut, Jänecke, Fricke.

H. Ulich, Rostock: „Schwache Salze, Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen.“

Zur Klärung der Frage, in welcher Form die nichtleitenden Anteile sogenannter „schwacher Salze“ (vgl. diese Ztschr. 41, 1075 u. 1141 [1928]) in der Lösung vorliegen, wurden einige Versuche vorgenommen, über die kurz berichtet wird. So zeigten Partialdruckmessungen an Lösungen von Hydrochloriden aliphatischer Amine in Äthylchlorid, daß diese höchstens zu wenigen Prozent in freie Säure und Basen zerfallen sind, während der Leitfähigkeitsausfall 99% und mehr beträgt. Es liegen also über 90% dieser Stoffe zwar in Form einer Verbindung, aber nicht elektrolytisch dissoziiert vor. An Lösungen schwacher Pikrate ließ sich eine verringerte Farbtiefe nachweisen, aus der hervorgeht, daß der undissozierte Anteil schwächer gefärbt ist als das freie Pikrat. Es stimmen diese neuen Beobachtungen vollständig überein mit der aus schon länger bekannten Messungen anderer Eigenschaften dieser Lösungen (Leitfähigkeit, kryoskopisches Verhalten, Dielektrizitätskonstante) gezogenen Schlußfolgerung, daß für die schwachen Salzlösungen das Auftreten undissoziierter Salzmoleküle charakteristisch ist. Vermutlich nehmen die Salze organischer Amine

in ähnlicher Weise eine Zwischenstellung zwischen polarer und kovalenter Bindung ein, wie viele Schwermetallsalze ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  usw.). Es wird weiter die Frage berührt, von welchen Faktoren die Stärke oder Schwäche eines Salzes, d. h. seine geringere oder größere Neigung zur Bildung undissoziierter Moleküle, abhängt, insbesondere, ob ein Einfluß der Stärke oder Schwäche der das Salz aufbauenden Säure oder Base festzustellen ist. Ein solcher Zusammenhang scheint nicht zu bestehen, denn es sind z. B. die Pikrate einer gegebenen Base stets erheblich stärkere Salze als die Chloride, obwohl auch in nichtwässriger Lösungsmitteln die Chlorwasserstoffsäure die Pikrinsäure aus ihren Salzen auszutreiben vermag und somit rationellerweise als die stärkere Säure definiert werden muß. Titriert man z. B. in Aceton oder Äthylchlorid usw. die Lösung eines schwachen Pikraten mit einer  $\text{HCl}$ -Lösung, so beobachtet man einen Sturz der Leitfähigkeit bis zu einem kleinen Bruchteil des Ausgangswertes: die stärkere Säure treibt die schwächere aus, und gleichzeitig geht das stärkere Salz (Pikrat) in das schwächere (Chlorid) über. Es wird auf die Analogie dieses Vorganges mit gewissen, auch in wässriger Lösung bekannten Reaktionen hingewiesen, z. B. auf den Vorgang  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ , bei dem ebenfalls das stärker dissoziierte Hydroxoniumchlorid in das schwächer dissoziierte Zinkchlorid übergeht. Es steht eben bei den Verbindungen unsicherer Valenzcharakters („halbpolar“ oder „polar mit starker Ionendeforrmation“) die Stärke der Affinität in keinem einfachen Zusammenhang mit der Neigung zur Ionisierung. — Diskussion: Biltz, Walden.

F. Krauß, Braunschweig: „Die Reduktion von Verbindungen des III- oder IV-wertigen Rutheniums durch Wasserstoff bei gleichzeitiger Belichtung mit ultravioletten Strahlen“ (nach Versuchen mit E. Bruehhaus).

In die bekannte, braune, III- und IV-wertiges Ruthenium enthaltende Lösung, hergestellt durch Behandeln von Ruthenium-(VIII)-oxyd mit Salzsäure oder durch Lösen von Rutheniumhydroxyd in dieser, wird eine *Uvialamp* der Firma Schott & Gen., Jena, eingetaucht und gleichzeitig Wasserstoff eingeleitet. Nach einigen Stunden entfärbt sich die Lösung und wird wasserklar bzw. ganz hell orangegebl. Titriert man diese Lösung nach dem Vorgange von Gall mit Manganat, so werden 4 Äq. verbraucht; das Ruthenium scheint in der Lösung also zweiwertig vorzuliegen, da nach den Angaben von Gall die Oxydation bis zum  $\text{Ru}^{VI}$  geht. Aus der Lösung entsteht mit Kalilauge ein weißes, sich schnell schwarz färbendes Hydroxyd, und mit Calciumchlorid ein gelbes, kristallines Komplexsalz. Die beiden Verbindungen werden zurzeit untersucht. — Diskussion: Remy, Kangro.

H. Schubach, Hamburg: „Absorptionsmessungen im Ultraviolet mit Thermosäule und ihre Anwendung auf Probleme der Zuckerchemie.“

Der allgemeinen Anwendung der Thermosäule für Absorptionsmessungen im Ultraviolet stand bisher die zu geringe Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode entgegen. Durch Steigerung der Konstanz der Lichtquelle (Quecksilber-Quarzlampe), durch Anwendung einer hochempfindlichen Thermosäule sowie eines hochempfindlichen Galvanometers in Julius'scher Aufhängung gelang es Prof. Goos im Physikalischen Staatsinstitut Hamburg, die Methode so weit zu vervollkommen, daß sie an Genauigkeit den bisher gebräuchlichen nicht nachsteht. Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird demnächst durch Goos gegeben werden.

Die Methode wurde benutzt, um eine Reihe von Fragen der Zuckerchemie zu prüfen. Von P. Niederhoff ist in wässriger Lösung freier Zucker eine starke Absorptionsbande bei etwa  $280 \mu\mu$  beobachtet und aus der Ähnlichkeit dieser Bande mit der beim Aceton festgestellten der Schluß gezogen worden, daß die Zucker in der wässrigeren Lösung teilweise in der Aldehydform enthalten sind. Von verschiedenen Forschern ist darauf hingewiesen, daß dieser Befund wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Beobachtungsmaterials zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde bestätigt. Während z. B. gewöhnliche Handelsglucose die von Niederhoff beobachtete Bande zeigt, verliert sie die selektive Absorption nach mehrfacher Reinigung vollständig. Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes wurde ein von Levene beschriebener Pentamethyl-

äther der Glucose untersucht, der sicher die Aldehydgruppe enthält. Er weist eine sehr starke Absorption im Ultraviolett auf, während der isomere gewöhnliche Pentamethyläther der Glucose nur eine durch die Anhäufung der Methylgruppe bedingte verhältnismäßig geringe Verstärkung der allgemeinen Absorption im Ultraviolett zeigt. Ein Gehalt an Aldehydform beim freien Zucker sollte sich also durch eine starke Ultraviolettsorption bemerkbar machen, was nicht der Fall ist.

Um die Frage zu prüfen, ob in Lösung freier Zucker auch h-Form anzunehmen ist, wurde untersucht, ob sich die n-Formen der Zucker von den h-Formen durch ihre Absorptionsspektren unterscheiden lassen. Zu diesem Zwecke wurden die Spektren von n-Pentamethylglucose und h-Pentamethylglucose miteinander verglichen. Entsprechend ihrer größeren Labilität zeigt die letztere auch eine größere Absorption. Allein der Unterschied gegenüber der Absorption der n-Pentamethylglucose ist so gering, daß auf diesem Wege eine sichere Erkennung der h-Form neben der n-Form nicht möglich erscheint. — Diskussion: Roth, von Werder, Micheel, Lindemann, Orthner.

A. E. van Arkel, Eindhoven: „Über die Abscheidung von Metallen und Verbindungen aus der Gasphase.“

Wenn man einen Metalldraht in dem Dampf einer dissoziierbaren Verbindung bestimmter Metalle, z. B. eines Chlorids, erhitzt, schlägt sich auf dem Draht das Metall nieder. Nach diesem Prinzip konnte z. B. Wolfram rein dargestellt werden, indem man einen Wolframdraht in  $WCl_4$ -Dampf elektrisch auf  $1500^\circ$  erhitzt, und das gebildete Chlor wieder auf Wolframpulver einwirken läßt. In einigen Fällen gelingt der Prozeß noch besser, wenn man noch ein flüchtiges Reduktionsmittel zugibt, oder ein Gemisch von Reduktionsmittel und Dampf der Metallverbindung über einen erhitzten Draht leitet.

Im allgemeinen wird es vorteilhaft sein, eine sehr leicht spaltbare Verbindung zu verwenden; Ti, Zr, Hf, Th konnten also erst dargestellt werden, nachdem als flüchtige Verbindung die Jodide gewählt wurden.

Die nach diesem Verfahren dargestellten Metalle sind oft sehr rein und dann auch meistens sehr duktil. Zr läßt sich, so dargestellt, zu dünnen Drähten ausziehen.

Verwendet man als Ausgangsdraht einen Einkristall, so schlägt sich oft das Metall darauf als Einkristall nieder, auch dann, wenn Kernmaterial und anwachsendes Metall bezüglich ihrer Kristallsstruktur ganz verschieden sind. Einen Einkristall bekommt man z. B., wenn Zr oder Titanitrid auf einem Wolframeinkristall anwächst.

Auch allerhand Verbindungen kann man nach diesem Verfahren darstellen. So z. B. TiN, indem man ein Gemisch von  $TiCl_4$ ,  $H_2$  und  $N_2$  über einen erhitzten W-Draht streichen läßt. So sind weiter dargestellt:  $ZrN$ ,  $TiC$ ,  $VC$ ,  $TaC$ ,  $ZrS_2$ ,  $ZrSe_2$  usw. Von diesen Verbindungen sind TiN und ZrN besonders interessant, weil sie einerseits metallische Eigenschaften zeigen, andererseits sich den reinen heteropolaren Verbindungen anschließen. Diese seltene Vereinigung von Eigenschaften hängt möglich mit dem ungesättigten Charakter dieser Verbindungen zusammen, indem das TiN einen alkaliähnlichen Komplex bildet, zwei abgeschlossene Elektronenschalen mit einem einzigen Valenzelektron. — Diskussion: Roth, Wedekind, Walden, Vogel, Henglein.

H. Remy, Hamburg: „Aus der Chemie der Komplexverbindungen.“

Einen erheblichen Fortschritt in der Aufklärung der Ursachen der koordinativen Bindung, die zur Bildung von Komplexen führt, verdanken wir Kossel, der 1916 zeigte, daß vom Boden seiner sich auf Berzelius und Abegg gründenden Valenztheorie aus auch die Bildung von Koordinationsverbindungen begreiflich wird. Während Kossel sich mit dieser grundsätzlichen Feststellung begnügte, erzielte 1922 Magnus einen besseren Anschluß an die Erfahrung durch Berücksichtigung des Verhältnisses der Radien von Zentralion und angelegerten Ionen. Die, auf der Braggschen Vorstellung von den Atom- und Ionenbereichen in Kristallen fußend, von V. Goldschmidt abgeleiteten Ionenradien gestatten unter Beiseitelassung des von Magnus gebrauchten etwas allgemeinen Begriffes der „energetischen Hinderung“ die Bildungsenergien für heteropolar gebaute Moleküle (einschließlich komplexer Ionen)

vom Boden der Kosselschen Theorie aus zu berechnen. Diejenigen Moleküle werden als die stabilsten betrachtet, denen die maximalen Bildungsenergien zukommen. Sie brauchen nicht immer höchstsymmetrisch gebaut zu sein.

Man erhält in Übereinstimmung mit der Erfahrung z. B. das Ergebnis, daß die meisten vierwertigen Elemente Halogenen gegenüber koordinativ 6-wertig sind, daß aber C koordinativ 4-wertig und Silicium Fluor gegenüber koordinativ 6-wertig, dagegen den übrigen Halogenen gegenüber koordinativ 4-wertig ist. Besonders zur Prüfung der Theorie geeignet sind solche Fälle, in denen wechselnde Koordinationszahlen auftreten. Es kommen dann die Komplexe am häufigsten vor, für welche die Kosselsche Theorie die maximalen Bildungsenergien liefert.

Systematische Untersuchungen über die ungefähren Existenzgebiete von Chlorosalzen des Fe<sup>III</sup>, Bi<sup>III</sup> und Cu<sup>II</sup> bestätigten dies. Z. B. wurden die Komplexe:

$[CuCl_3]'$	$[CuCl_4]''$	$[CuCl_5]'''$	$[CuCl_6]''''$
in 15,6%	75,0%	9,4%	0%

von 32 untersuchten Fällen in Salzen erhalten. Diese Zahlen laufen entsprechend wie die berechneten Bildungsenergien der gleichen Komplexe, welche betragen:

1,63      1,66      1,35       $0,77 \times e^2 \times 10^6$ .

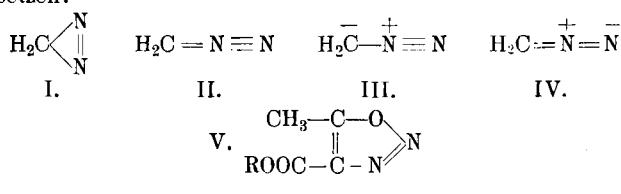
Entsprechende Ergebnisse wurden früher an Chloroferraten und Chlorobismutaten erhalten. Wesentlich für den Vergleich der Bildungsenergien mit den Häufigkeiten ist, daß die systematischen Untersuchungen sich auf Komplexsalze erstrecken, in denen das Komplexion mit einem großvolumigen Partner zusammengetreten ist. Hierdurch und durch Variation des Partners wird dessen Einfluß auf die Gitterbildungsenergie und Löslichkeit möglichst weitgehend eliminiert. Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus den berechneten Bildungsenergien der Komplexionen erschlossenen Häufigkeiten des Vorkommens der verschiedenen Komplexe läßt erhoffen, daß man vom Boden der Kosselschen Theorie aus innerhalb gewisser Grenzen Voraussagen über die Art und Beständigkeit von Komplexsalzen wird machen können. — Diskussion: Pfeiffer, Biltz, van Arkel, Klemm, de Boer, Ulich, Walden.

H. Rheinboldt: „Über die Choleinsäuren.“ — Diskussion: Borsche, Pfeiffer, Fricke, Langenbeck.

J. P. Wibaut, Amsterdam: „Über Stickstoffkohlen.“ — Der Vortrag erscheint als Originalarbeit demnächst in dieser Zeitschrift. — Diskussion: Roth, Biltz.

H. Lindemann, Braunschweig: „Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen.“

Für die aliphatischen Diazoverbindungen hat Curtius Dreiringstruktur (I) vorgeschlagen; Angeli und Thiele dagegen nehmen die offene Formel II an. Vom Standpunkt der Oktetttheorie ist II unmöglich; sie ist durch III mit semipolarer Doppelbindung oder IV mit drittelpolarer Dreifachbindung zu ersetzen:



Für einen Teil der Diazoverbindungen, z. B. den Diazoacetessigester, kommt außerdem noch die von Wolff empfohlene Formel V in Betracht, nach der diese Stoffe als Oxdiazole aufzufassen wären.

Die Parachorbestimmung erweist für alle elf untersuchten Diazoverbindungen die Unhaltbarkeit der Bilder II und V. Die von Wolff als „Diazoanhydride“ bezeichneten Verbindungen sind normale aliphatische Diazoverbindungen der Formel I. Für die einfachsten Diazokörper vom Typus des Diazomethans oder Diazoessigesters dagegen scheint offene Struktur gemäß III oder IV in Frage zu kommen. Die Untersuchung ist in dieser Beziehung noch nicht abgeschlossen. — Diskussion: Reclaire, Wibaut, Windaus, Walden, Reddelien, Ulich, Biltz.

W. Schick, Hann. Münden (nach Arbeiten von E. Wedekind und W. Schick): „*Neuere Untersuchungen über Githagenin.*“

Wedekind und Krecke isolierten aus dem reifen Samen der Kornrade ein Sapogenin, dem sie den Namen Githagenin gaben. Sie ermittelten seine Zusammensetzung zu  $C_{28}H_{44}O_4$ . Von den vier Sauerstoffatomen gehört eines einer Ketogruppe an, und zwei weitere sollten als sekundäre Alkoholgruppen im Molekül vorhanden sein; das vierte Sauerstoffatom wurde, da es sich durch keine charakteristische Reaktion nachweisen ließ, in ätherartiger Bindung angenommen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielten Wedekind und Krecke eine Monocarbonsäure der Formel  $C_{28}H_{42}O_5$ , die sie als Diketo-monocarbonsäure auffaßten. Sie nannten sie Githaginsäure.

Die von Wedekind und Schick wiederholte Oxydation des Githagenins mit Chromsäure lieferte eine Säure, die bei der Analyse Werte ergab, die die Formel  $C_{29}H_{42}O_6$  wahrscheinlich machen. Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Analyse ihres Methylesters bestätigt. Durch den Verbrauch von 2 Mol. Alkali in der Hitze (1 Mol. in der Kälte) wurde in der Githaginsäure das Vorhandensein einer Lactongruppe nachgewiesen. Die beiden restlichen Sauerstoffatome ließen sich durch die Bildung eines Dioxims als Ketonsauerstoff nachweisen. Die Githaginsäure ist also eine Diketo-lacton-monocarbonsäure.

Das Githagenin selbst entspricht der Formel  $C_{29}H_{44}O_4$ . Es verbraucht in der Hitze 1 Mol. Alkali, enthält also ebenfalls eine Lactongruppe. Ein Sauerstoffatom gehört einer Ketogruppe und ein weiteres einer sekundären Alkoholgruppe an. Das Githagenin ist ein gesättigtes Monooxy-oxo-lacton. Es läßt sich ableiten von einem Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{29}H_{50}$  und enthält wahrscheinlich in seinem Molekül fünf hydrierte Ringe.

Der Übergang des Githagenins in die Githaginsäure wird so gedeutet, daß im Githagenin die Alkohol- oder die Ketogruppe in Nachbarstellung zu einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht, welches zwei Ringen gemeinsam ist. Unter Ringöffnung entsteht aus einer dieser Gruppen das Carboxyl, während das tertiär gebundene Kohlenstoffatom in die Ketogruppe übergeht.

Bei der Oxydation des Githagenins mit Kaliumpermanganat wurde eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Dicarbonsäure der Formel  $C_{28}H_{42}O_5$  erhalten, die den Lactonring nicht mehr enthält. Sie wurde Githagolsäure genannt und entsteht aus dem Githagenin, wahrscheinlich unter Kohlendioxyd- und Wasserabspaltung.

Brandl erhielt bei Abbauversuchen durch Alkalischmelze aus dem noch zuckerhaltigen „Sapogenin“ eine Dicarbonsäure — die Agrostemasäure —, der er die Zusammensetzung  $C_{30}H_{50}O_4$  zuerteilte. Bei der Wiederholung der Alkalischmelze des Githagenins wurde nun eine Säure gewonnen, die in ihren Eigenschaften mit den von Brandl für die Agrostemasäure angegebenen übereinstimmt, jedoch eine Monocarbonsäure war und bei der Analyse Werte ergab, die auf die Formel  $C_{29}H_{49}O_4$  stimmten. Man kann die Bildung dieser Säure verstehen, wenn man annimmt, daß sich die Lactongruppe im Githagenin in  $\delta$ -Stellung in einer Seitenkette befindet. Durch die Alkalischmelze wird unter Verlust von vier Kohlenstoffatomen die Agrostemasäure gebildet. Ob diese Auffassung richtig ist, werden weitere Versuche bestätigen müssen.

Das Githagenin scheint in naher chemischer Beziehung zu zwei anderen Endsapogeninen zu stehen: zu dem von Aoyama aus der Chamäle japonica isolierten Sapogenin der Formel  $C_{29}H_{44}O_5$ , einem Dioxy-oxo-lacton, und zu dem von Windaus, Hämpe und Rabe näher untersuchten Endsapogenin der Quillajasäure, einer Dioxy-oxo-monocarbonsäure. — Diskussion: Ruzicka.

L. Orthner, Karlsruhe: „*Über Praktikumserfahrungen a) mit Halbmikromethoden der organischen Elementaranalyse; b) mit organisch-katalytischen Präparaten.*“

Über beide Themen erfolgt demnächst eingehende Veröffentlichung in Buchform (Verlag Chemie). Zu a): Siehe auch H. ter Meulen: „*Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse*“ (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1927). Zu b): Siehe Ztschr. angew. Chem. 2, 40—42 [1929]. — Diskussion: Götz, Wibaut.

O. Schmitz-Dumont, Bonn: „*Über die Polymerisation des Indols.*“

Die polymerisierende Wirkung anorganischer Katalysatoren wurde beim Indol studiert. Bei der Polymerisationsverlauf zunächst von der Konzentration abhängig. Konzentrierte Säure (4,5 Mol. im Liter) verwandelt Indol in Diindol. Mit steigender Verdünnung bildet sich mehr und mehr Triindol. Bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure mit 4,5 Mol. HF im Liter entsteht nur Triindol. Hieraus muß geschlossen werden, daß nicht die molare Konzentration der Halogenwasserstoffsäure, sondern die Wasserstoffionenkonzentration den Polymerisationsverlauf bestimmt; denn die angewandte Fluorwasserstoffsäure besitzt eine bedeutend geringere Wasserstoffionenkonzentration als eine Chlorwasserstoffsäure gleicher Mol-Konzentration. Der Polymerisationsverlauf ist außerdem von der Temperatur abhängig. Temperaturerhöhung begünstigt die Entstehung von Triindol, während bei Temperaturerniedrigung die Ausbeute an Diindol steigt. Die Polymerisationsprodukte werden stets in Form der Hydrohalogenide erhalten. Aus dem Hydrochlorid oder -bromid des Diindols konnte das bisher noch unbekannt gewesene Diindol dargestellt werden. Seine Eigenschaften stehen mit einem dimolekularen Indol vollkommen im Einklang. Für das Eintreten der Polymerisation ist der Umstand entscheidend, daß Indol mit den katalytisch wirkenden Halogenwasserstoffsäuren keine stabilen Salze bildet.

Zinntetrachlorid, das auf gewisse Äthylenlückensysteme stark polymerisierend wirkt, bildet mit Indol lediglich eine Additionsverbindung, ohne daß Polymerisation erfolgt. Das schwächer addierende Zinntetrabromid vermag dagegen mit Indol keine stabile Molekülverbindung zu bilden. Wohl entsteht allmählich eine Zinntetrabromidverbindung; sie enthält jedoch kein unverändertes Indol mehr, sondern Polymerisationsprodukte. Triindol konnte daraus in guter Ausbeute gewonnen werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß für die polymerisierende Wirkung der untersuchten Katalysatoren eine lockere Addition zwischen polymerisationsfähigem System und Katalysator Vorbedingung ist. Die Polymerisation unterbleibt, wenn die Stärke der Nebenvalenzbindung zwischen Katalysator und polymerisationsfähiger Verbindung ein Maximum überschritten hat.

Diese Anschauung wird noch durch die Tatsache gestützt, daß sich Zinntetrachlorid als Katalysator aktivieren läßt, indem man die primär entstehende Additionsverbindung in einem dissoziierenden Medium löst. Infolge der Lockerung der Nebenvalenzbindung tritt sofort Polymerisation ein. — Diskussion: Langenbeck, Wibaut.

J. R. Katz, Amsterdam: „*Beitrag zur Kenntnis der wirklichen Form der Moleküle der hochgliedrigen Kohlenstoffringe.*“

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Ernannt wurden: Dr. A. Gompp, Reg.-Chemiker der Öffentlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Speyer, und Dr. W. Jürgens, Reg.-Chemiker der Landwirtschaftlichen Kreis-Versuchs-Station, Speyer, zu Oberreg.-Chemikern.

Prof. Dr. A. Sommerfeld, München, Direktor des Instituts für theoretische Physik, wurde von der amerikanischen Akademie der Wissenschaften zum Mitglied gewählt.

Gestorben ist: Dr. M. Kleinstück, Chemiker, Dresden, vor kurzem.

Ausland. Ernannt: Chemiker Dr. G. Engi, Delegierter des Verwaltungsrats der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, von der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, zum Doktor der technischen Wissenschaften E. h. in Anerkennung seiner großen Verdienste um die schweizerische Chemie und die schweizerische chemische Technik.

Dr. G. Lunde, Direktor des Forschungslaboratoriums der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger, erhielt beim 50jährigen Jubiläum der „Gesellschaft zur Förderung der Norwegischen Fischerei“ die Medaille der Gesellschaft für seine Arbeiten über Jod in Seefischen.