

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft Würzburg.

Vorsitzender: Priv.-Doz. Dr. W. Jander.

Vorträge im November und Dezember 1929:

1. G. Wagner, Würzburg (gemeinsam mit Gg. Dengel), am 7. November 1929: „Die Kristallstruktur der Halogenide des Pentaerythrits.“

Die drei Halogenwasserstoffester des Pentaerythrits, $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$, $C(CH_2J)_4$, werden röntgenographisch nach der Drehkristallmethode auf ihre Struktur untersucht. Für die beiden in der monoklin prismatischen Klasse C_{2h} kristallisierenden Verbindungen $C(CH_2Cl)_4$ und $C(CH_2Br)_4$ wird eine einfachprimitive Elementarzelle ermittelt, die eine Molekel enthält. Die Auslöschungsstatistik führt mit großer Wahrscheinlichkeit zur Raumgruppe C_{2h}^1 . Die Symmetrie der Molekel von Chlorid und Bromid ist demnach C_{2h} , d. h. die Konfiguration des Tetraeders ist ausgeschlossen, die Moleküle sind planzentrisch gebaut.

Das Jodid kristallisiert rhombisch und besitzt eine basisflächenzentrierte Elementarzelle. Zur Ermittlung der Raumgruppe und der Molekülsymmetrie reicht das bis jetzt vorliegende Material noch nicht aus.

In der Diskussion sprachen Dimroth, Emmert, Jander, Ebert, Skraup, Harms und Votr.

2. W. Hieber, Heidelberg, am 12. Dezember 1929: „Chemische Charakterisierung des Eisencarbonyls und seiner Derivate.“

Die bisherigen Untersuchungen über Substitutions- und Abbaureaktionen am Eisenpentacarbonyl haben, wie die zusammenfassende Übersicht zeigt, zu Amin-, Ammoniak- oder halogenhaltigen Eisencarbonylen geführt, die auf 1 Atom Eisen nur noch 1 bis 4 Moleküle Kohlenoxyd enthalten. Neuere Arbeiten an dem besonders reaktionsfähigen (polymeren) Eisentetracarbonyl ergaben nun die Existenz von Eisencarbonylverbindungen mit sauerstoffhaltigen organischen Molekülen oder Wasser. Das Tetracarbonyl wird bei seinen Reaktionen stets im Sinn der (vereinfachten) Gleichung $2Fe(CO)_4 = Fe(CO)_5 + Fe(CO)_3$ disproportioniert. Das Pentacarbonyl läßt sich aus den Systemen quantitativ entfernen, während das Tricarbonyl, das nur in polymerer Form auch als solches isoliert werden konnte, radikalartige Eigenschaften besitzt und im allgemeinen in Form seiner Verbindungen mit Aminen, wie $Fe(CO)_3 \cdot Pyridin$, Alkoholen, Ketonen usw., vorliegt. Sehr charakteristisch ist die Methylalkoholverbindung, $Fe(CO)_3 \cdot CH_3OH$, die mit Wasser ein ätherlösliches Hydrat gibt. Sämtliche Tricarbonylverbindungen sind durch intensiv rote Farbe, Löslichkeit in fast allen organischen Mitteln sowie durch enorme Sauerstoffempfindlichkeit ausgezeichnet. Durch Säuren werden sie unter Bildung äquivalenter Mengen Eisentetracarbonyl und Eisen(II)salz zersetzt: $2Fe(CO)_3 + 2H^+ = Fe(CO)_4 (polymer) + Fe^{++} + 2CO + H_2$. — Die Tricarbonylverbindungen und andere Eisencarbonyle desselben Typs spielen bei der Reaktion des Pentacarbonyls mit alkalischen Mitteln, besonders Alkalialkoholaten, die nach H. Freundlich¹⁾ zur Bildung des Tetracarbonyls führt, eine wichtige Rolle. Ihre Bildung und Zersetzung bei diesen eigenartigen Reaktionen wird näher dargelegt.

Die Systeme Eisencarbonyl-Amin (besonders Pyridin) und die ihnen sinngemäß analogen Carbonylsysteme mit Alkoholen (namentlich Methanol), Ketonen usw. eignen sich ferner wegen ihrer besonderen Eigenschaften und Definiertheit recht allgemein für Modellversuche, namentlich im Hinblick auf die wichtige Rolle des Eisens bei der Sauerstoffaktivierung oder gewissen katalytischen Vorgängen.

An der Diskussion beteiligten sich Dimroth, Skraup, Jander, Emmert, Pauly und Votr.

3. Eisenbrand, Berlin, am 19. Dezember 1929: „Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten durch quantitative Fluoreszenzmessungen.“

Die Bestimmung chemischer Gleichgewichte mit Hilfe der Fluoreszenz ist nicht so einfach durchzuführen wie die mit

Hilfe der Farbe. Lichtabsorption und inhomogene Beschaffenheit des Fluoreszenzlichts verfälschen leicht die Ergebnisse. Nach Beseitigung dieser Störung läßt sich Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes erwarten, wenn keine Gleichgewichtsverschiebungen stattfinden. Die Prüfung des Gesetzes an Lösungen von Chininsulfat mit Hilfe eines geeigneten Apparates ergibt, daß das Gesetz in n_{10} -Schwefelsäure gilt.

In Lösungen anderer Wasserstoffionenkonzentrationen gilt das Gesetz nicht, die Fluoreszenzstärke nimmt bei steigender pH-Zahl ab.

Faßt man diese Abnahme als Abnahme der Konzentration an zweiwertigem Chininkation auf (Rückgang der Dissoziation), so muß eine hieraus errechnete Dissoziationskonstante mit einer auf elektrometrischem Wege erhaltenen übereinstimmen. Dies konnte bestätigt werden. Fluoreszenz und elektrolytische Dissoziation können also in gleicher Weise verknüpft sein wie Farbe und elektrolytische Dissoziation. Die Dissoziationskonstanten von einigen anderen Stoffen werden so bestimmt (Methoxychinolin $4,3 \cdot 10^{-9}$, β -Naphthol $3 \cdot 10^{-10}$).

Die Intensität der Fluoreszenz läßt sich in weiten Grenzen steigern, wenn die Intensität des erregenden Lichts vermehrt wird. Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol./l konnten so noch wahrgenommen werden, während die Farbe bei etwa 10^{-8} Mol./l verschwindet.

Die Fluoreszenz eignet sich also im Gegensatz zur Farbe zur Untersuchung hoher Verdünnungen. Das Debye-Hückel'sche Grenzgesetz über das Verhalten von Elektrolyten in großen Verdünnungen wird einer neuen Prüfung zugänglich. Die Dissoziationskonstante von Ampholyten, Komplexen, Molekülverbindungen können einfach untersucht werden.

Auch mehr praktische Fragen, wie die Titration farbiger Lösungen oder die Bestimmung der pH-Zahl schwach gepufferter Flüssigkeiten können einer einfacheren Lösung entgegengeführt werden, wenn man fluoreszierende Stoffe als Indikatoren benützt.

An der Diskussion beteiligten sich Dimroth, Ebert, Jander, Emmert, Waldschmidt, Skraup, Ott, Pauly und Votr.

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 11. November 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Freundlich.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. H. Freundlich, Vizepräsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft, leitete die der Jahrhundertfeier des Chemischen Zentralblattes gewidmete Sitzung mit einer Ansprache*) ein, die er mit folgenden Worten schloß: „Um unserem Dank sichtbaren Ausdruck zu geben, sollen heute zwei Männer geehrt werden, deren Tätigkeit zum Gedeihen des Zentralblattes in den letzten Jahrzehnten wesentlich beigetragen hat. Am 11. November 1908, also gerade vor 21 Jahren, hat der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Hofmannhaus-Plakette gestiftet, die dazu bestimmt ist, Verdienste um die Deutsche Chemische Gesellschaft durch ein äußeres Dankeszeichen zu ehren. Aus Anlaß der heutigen Feier hat der Vorstand beschlossen, diese Plakette Herrn Dr. Maximilian Pflücke, der seit 1913 in der Redaktion des Chemischen Zentralblattes tätig ist und sich seit 1923 als Redakteur um die Neuorganisation des Blattes hervorragende Verdienste erworben hat, und Herrn Oberregierungsrat im Patentamt Dr. Ludwig Mai, der seit drei Jahrzehnten den im ständigen Wachstum begriffenen Patentreferatenteil mitbearbeitet hat, zu überreichen.“

Dr. M. Pflücke, Berlin: „100 Jahre Chemisches Zentralblatt*“.

Am 14. Januar 1830 erschien das erste Heft des Pharmazeutischen Zentralblattes. Als Zweck des Unternehmens wurde angegeben, die Resultate der pharmazeutischen Wissenschaft zu umfassen und auch eine Übersicht über die französische, englische und italienische Literatur zu bringen. Die Zeitschrift, die zunächst vierzehntägig erschien, kam schon im September als Wochenblatt heraus und ist in dieser Form bis heute ohne Unterbrechung erschienen. Band I umfaßte

¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 141, 321 [1924].

^{*)} Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62 (A), 130 u. folg. [1929].