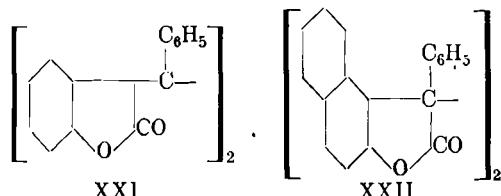
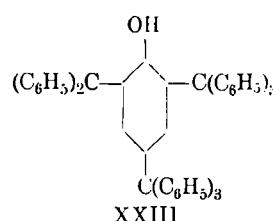


Bernsteinsäurederivate der Formen XXI und XXII neigen zur Radikaldissoziation. — J. van Alphen²⁷⁰⁾



²⁷⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 799.



gelingt die Einführung dreier Triphenylmethylgruppen in Phenol zu XXIII. An Hand der Versuche wird eine Theorie der Benzolsubstitution aufgestellt. —

(Fortsetzung folgt.)

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Ausführungsform der „Citratmethode“. II. Mitt.

Von Dr. A. SUCHIER,

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 23. Juni 1930.)

In der früher¹⁾ beschriebenen Ausführungsform der „Citratmethode“ ist zunächst lediglich die genaue Vorschrift zur Erreichung richtiger Resultate angegeben. Inzwischen wurde im Analytischen Zentrallaboratorium des Vereins für chemische und metallurgische Produktion die Methode weiter verfolgt und auch für Reihenanalysen durchgeführt. Um bei möglichst kurzer Arbeitszeit die größtmögliche Analysenzahl unter strenger Beibehaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen zu erreichen, wurde eine Waschapparatur zusammengestellt, welche sich in der Praxis außerordentlich gut bewährt hat.

Diese besteht im wesentlichen aus einer Vorratsflasche V (10-l-Flasche) mit destilliertem Wasser, welche durch ein T-Rohr mit dem eigentlichen Waschgefäß — einem in 50 zu 50 cm³ eingeteilten Rohre — in Verbindung steht, das durch Öffnen des an dem T-Stück angebrachten mittleren Quetschhahnes bis zur oberen Marke gefüllt wird.

Der zweite Teil der Waschapparatur — die Saugapparatur S — besteht aus dem eigentlichen Filtriergefäß F, dessen Konstruktion aus der beigegebenen Zeichnung leicht ersichtlich ist. Statt des Glasfiltertiegels 1 G 3 hat die Firma Schott & Gen., Jena, eine kleine Glasnutsche 3 G 3 auf den Markt gebracht,

enthält, drei- bis viermal in je 50 cm³ geteilt. Diese 50 cm³ werden unter mäßigem Saugen (bei etwa $\frac{1}{2}$ atm Unterdruck, genau wie beim Absaugen für die gravimetrische Methode) in drei Portionen ausgewaschen, der Rest — etwa 20 cm³ — wird direkt der Vorratsflasche V entnommen. Damit die angegebenen Volumina richtig eingehalten werden können, sind an dem Filtriergefäß ebenfalls zwei Marken, und zwar 50 und 70 cm³, angebracht, so daß der Analytiker doppelte Kontrolle hat. Man darf hier nicht mit vollem Vakuum der Wasserstrahlpumpen — 30—40 mm Hg-Säule — saugen, da sonst die an dem Niederschlage haftende ammoniakalische Citratlösung nicht völlig durch das nachlaufende destillierte Wasser ausgewaschen wird.

Die Waschapparatur ist in Saugstellung gezeichnet²⁾. Befindet sich der Hahn in der angegebenen Stellung, so wird das Waschwasser in das Gefäß F gesaugt. Sobald der Spiegel die Marke bei 70 erreicht hat, ist das Auswaschen beendet. Der Hahn wird um 90° gedreht, und das Waschwasser fließt in die große Saugflasche (5 l) ab. Diese wird nach etwa jeweils 60 Proben entleert. Die kleine Saugflasche ($\frac{1}{2}$ l) erfüllt einen doppelten Zweck: Einmal dient sie als Sicherheitsflasche für die Saugleitung, sodann als Regulierventil, wie schon oben erwähnt wurde.

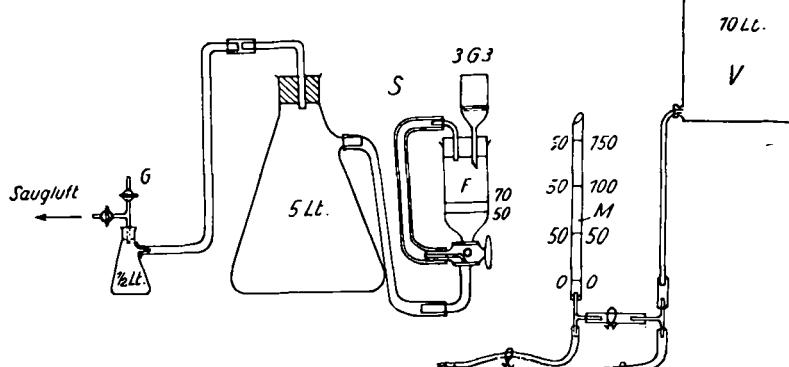
Den Tiegel 1G3 bzw. die Glasfilternutsche 3G3 behandelt man am besten folgendermaßen:

Nach etwa 10—20maligem Gebrauche füllt man, unter Ausschaltung des Vakuums, den über dem Glasfilter befindlichen Teil mit 5%iger Salzsäure, läßt 1 bis 2 min stehen, saugt langsam ab, wäscht 3—4mal mit 2,5%igem Ammoniak, sodann 6—8mal mit destilliertem Wasser, bis rotes Lakmuspapier, auf das Glasfilter aufgedrückt, nicht mehr verändert wird.

Die anschließende Tabelle ist für 1 g Einwaage und $\frac{n}{2}$ -Lösungen von etwa 15—19% P₂O₅ berechnet. Mit den angeführten Werten wird man im allgemeinen in der Praxis auskommen.

Man überzeuge sich, ob das verwendete destillierte Waschwasser gegen Methylorange wirklich neutral ist. Längere Zeit in Glasballons aufgehobenes Wasser zeigt unter Umständen beträchtliche Alkalität, die sich beim Auswaschen und späteren Aufschlämmen des Phosphatniederschlages insofern bemerkbar machen kann, als man Resultate erhält, welche 0,05% zu hoch erscheinen.

²⁾ Die in der Zeichnung angegebene Apparatur kann durch die Firma Dittmar & Vierth, Hamburg 15, Spaldingstraße 160, bezogen werden.



deren Filter genau dieselbe Porenweite besitzt wie Tiegel 1 G 3, so daß als Verbindung zwischen dem Saugtrichter und dem Filtergefäß F lediglich ein doppelt durchbohrter Gummistopfen benötigt wird. Der Niederschlag wird nach Einstellen der Saugpumpe, deren Gang durch den oberen Glashahn G an der kleinen Saugflasche reguliert werden kann, in kleinen Portionen auf die Glasfilternutsche gespült und auf etwa 70 cm³ mit neutralem, destilliertem Wasser nachgewaschen. Damit der Analytiker sich in der Anzahl der Kubikzentimeter Waschwasser nicht irren kann, ist das Rohr, welches das Waschwasser

Tabelle zur Berechnung der Prozente P_2O_5 nach der Titrationsmethode (Suchier).

Vorgelegt werden 15 cm^3 n_2HCl .

Verbrauchte cm^3	$n/2\text{NaOH}$	$n/2\text{HCl}$	Verbrauchte cm^3	$n/2\text{NaOH}$	$n/2\text{HCl}$	% P_2O_5
6,65	8,35	14,83	5,55	9,45	16,78	
6,60	8,40	14,92	5,50	9,50	16,87	
6,55	8,45	15,01	5,45	9,55	16,96	
6,50	8,50	15,10	5,40	9,60	17,05	
6,45	8,55	15,19	5,35	9,65	17,14	
6,40	8,60	15,27	5,30	9,70	17,23	
6,35	8,65	15,36	5,25	9,75	17,32	
6,30	8,70	15,45	5,20	9,80	17,40	
6,25	8,75	15,54	5,15	9,85	17,49	
6,20	8,80	15,63	5,10	9,90	17,58	
6,15	8,85	15,72	5,05	9,95	17,67	
6,10	8,90	15,81	5,00	10,00	17,76	
6,05	8,95	15,90	4,95	10,05	17,85	
6,00	9,00	15,98	4,90	10,10	17,94	
5,95	9,05	16,07	4,85	10,15	18,03	
5,90	9,10	16,16	4,80	10,20	18,12	
5,85	9,15	16,25	4,75	10,25	18,20	
5,80	9,20	16,34	4,70	10,30	18,29	
5,75	9,25	16,43	4,65	10,35	18,38	
5,70	9,30	16,52	4,60	10,40	18,47	
5,65	9,35	16,61	4,55	10,45	18,56	
5,60	9,40	16,69	4,50	10,50	18,65	

[A. 71.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Karlsruhe i. B., 25. bis 27. April 1930.

Prof. L. Ebert, Würzburg: „Elektrischer Aufbau organischer Moleküle.“

Die allgemeine Einteilung der Moleküle nach der Symmetrie ihres elektrischen Aufbaues wird besprochen, sodann der Grundgedanke der experimentellen Bestimmung der Orientierungspolarisation, sowie die Leistungsfähigkeit der Methodik. Einige wichtigere Ergebnisse der Dipolmessungen dienen als Beispiele für das bisher Erreichte und als Andeutung für die weitere Entwicklung des Gebietes. —

Prof. K. Ziegler, Heidelberg: „Neuere Ergebnisse und Ziele der Radikalforschung.“

Die moderne Erforschung der freien organischen Radikale hat es als ihre vornehmste Aufgabe zu betrachten, das umfangreiche, bekannte Tatsachenmaterial der Radikaldissoziationen unter exakten Gesichtspunkten neu zu bearbeiten. Von derartigen Versuchen ist eine wesentliche Förderung des Verständnisses dieser Erscheinungen zu erwarten.

Es interessiert zunächst die Energetik der labilen Bindung der spontan zerfallenden Moleküle, auch mit Hinblick auf das allgemeine Problem des Zusammenhangs zwischen Substitution und Aufspaltungsenergie einer Valenz. Als bestes Maß hierfür ist die Aktivierungswärme des Spaltungs-vorgangs anzusehen, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit ergibt. Messungen solcher Geschwindigkeiten sind also sehr wesentlich. Sie sind bisher von Conant¹⁾ an Dianthenylen, sowie vom Vortr. am Hexaphenyläthan²⁾ ausgeführt worden. Die noch nicht sehr genau feststehenden Aktivierungswärmen liegen zwischen etwa 30 und 13 cal, Überschreitungen dieser Grenzen werden natürlich vorkommen. Die Frage, ob auch der Zusammenschluß zweier Radikale $-2R- = (R)_2$ — einer Aktivierung bedarf, ist für einige Fälle (z. B. für die Hydrazyle) bestimmt zu bejahen, in anderen Fällen ist sie noch nicht mit Sicherheit entschieden (Triphenylmethyl).

Es hängt von der Höhe dieser Aktivierungsschwelle der Radikale ab, ob auch die Dissoziationswärmen, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleich-

gewichtskonstanten ergeben, als befriedigendes Maß der Spaltungsenergie betrachtet werden können. Derartige Dissoziationswärmen sind in jüngster Zeit von St. Goldschmidt³⁾ an mehreren Tetrazenen, vom Vortr. am Hexaphenyläthan⁴⁾ gemessen worden. Sie liegen etwa zwischen 5 und 20 cal. Erwünscht ist die gleichzeitige Bestimmung von Aktivierungs- und Dissoziationswärmen, da deren eventuelle Differenz die Aktivierungsenergie des Radikals beim Assoziationsvorgang angibt.

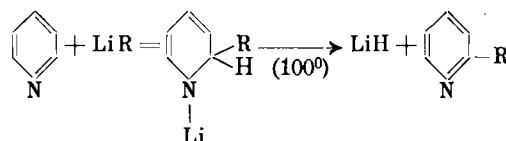
Die erst in den Anfängen begriffenen Untersuchungen erfordern eine besondere Ausbildung der Verfahren zur Messung der Dissoziationskonstanten bzw. der Dissoziationsgrade, die im Karlsruher und Heidelberger Laboratorium besonders betrieben worden ist. Es handelt sich einmal um ein rein chemisches Verfahren: Einfrieren des Gleichgewichts und analytische Bestimmung des Radikals (Goldschmidt) und außerdem um eine optische Methode bei der in an sich bekannter Weise der Dissoziationsgrad als Quotient der Extinktion bei endlicher und unendlicher Verdünnung erhalten wird.

In dem angedeuteten Zahlenmaterial kann man eine anschauliche, exakte Festlegung der starken Abschwächung der zentralen Valenzen der spontan zerfallenden Substanzen sehen; die Energiewerte, die Fajans für einfache Bindungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen berechnet hat, liegen etwa zwischen 80 und 100 cal, sie sind also 3 bis 8 mal so groß als die bei den Radikaldissoziationen bisher gemessenen Aktivierungswärmen.

Der geringen Bindungsenergie entspricht vermutlich auch ein besonders großer Abstand der zentralen Atome voneinander. Von diesem Gesichtspunkt aus verdient die Feststellung von Löwenbein⁵⁾ besonderes Interesse, daß dissoziable Substanzen durch hohen Druck zur Dissoziation gebracht werden können. —

Prof. K. Ziegler, Heidelberg: „Mechanismus der Aminopyridinsynthese nach Tschitschibabin.“

Bei der Einwirkung von Lithiumalkylen auf Pyridin spielen sich die folgenden, in jeder Phase verfolgbaren Vorgänge ab:



Die Reaktion gestattet eine sehr glatte Alkylierung des Pyridins. Es wird gefolgt, daß für die Tschitschibabinische Reaktion ein analoges Schema gilt. Der einzige Unterschied dürfte der sein, daß sich zum Schluß aus Natriumhydrid und Aminopyridin unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung der letztgenannten Substanz bildet. Diese letzte Phase läßt sich zwischen Natriumhydrid und Aminopyridin im Sonderversuch verwirklichen.

Prof. A. Mark, Ludwigshafen: „Bestimmung des Molekülbauens aus der Beugung von Röntgenstrahlen und Elektronen.“

In den letzten Jahren hat sich unsere Kenntnis über die Struktur der Moleküle auf Grund interferometrischer Messungen sehr vermehrt. Zuerst waren es hauptsächlich Röntgenuntersuchungen an Kristallgittern, die unter Verwertung der Intensitäten zur Bestimmung der Molekülgestalt ausgenutzt werden konnten. Dies war zuerst nur bei einfachen Gittern, später jedoch auch bei komplizierteren möglich. In den letzten Jahren sind nun auch Untersuchungen im gasförmigen Aggregatzustand hinzugekommen, die mit Röntgenstrahlen besonders von Debye, mit Elektronen von Wierl durchgeführt sind. Die Ergebnisse haben zunächst einmal in weitestem Umfange die bisherigen Feststellungen der klassischen Stereochemie bestätigt, gehen aber in einigen wichtigen Punkten über sie hinaus: 1. Sie liefern quantitative Angaben über die Atomabstände in den Molekülen, aus denen hervorgeht, daß sich für

¹⁾ Ebenda 473, 137 [1929].

²⁾ Ebenda 473, 163 [1929].

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1855 [1927].

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1925 [1929].

²⁾ LIEBigs Ann. 479, 277 [1930].