



Tabelle zur Berechnung der Prozente  $P_2O_5$  nach der Titrationsmethode (Suchier).Vorgelegt werden 15 cm<sup>3</sup>  $n/2$  HCl.

Verbrauchte cm <sup>3</sup> $n/2$ NaOH $n/2$ HCl		% $P_2O_5$	Verbrauchte cm <sup>3</sup> $n/2$ NaOH $n/2$ 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 Spaltungsvorgangs anzusehen, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit ergibt. Messungen solcher Geschwindigkeiten sind also sehr wesentlich. Sie sind bisher von Conant<sup>1)</sup> an Dixanthylen, sowie vom Vortr. am Hexaphenyläthan<sup>2)</sup> 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 —  $2R\cdot = (R)_2$  — 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. Goldschmidt<sup>3)</sup> an mehreren Tetrazanen, vom Vortr. am Hexaphenyläthan<sup>4)</sup> 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.

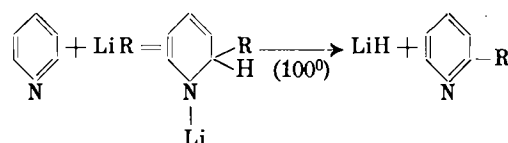
Die erst in den Anfängen begriffenen Untersuchungen erfordern eine besondere Ausbildung der Verfahren zur Messung der Dissoziationskonstanten bzw. der Dissoziationsgrade, die im Karlsruher und Heidelberger Laboratorium besonders betrieben worden ist. Es handelt sich einmal um ein rein chemisches Verfahren: 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 8mal 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 Löwenbein<sup>5)</sup> besonderes Interesse, daß dissoziabile 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 gefolgert, daß für die Tschitschibabinsche 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 Molekülbauaus 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 hinzugetreten, 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

<sup>1)</sup> Ebenda 473, 137 [1929].<sup>4)</sup> Ebenda 473, 163 [1929].<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1855 [1927].<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1925 [1929].<sup>3)</sup> Liebigs Ann. 479, 277 [1930].