

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

Verbrauchte cm³			Verbrauchte cm³		
n/₂ NaOH	n/₂ HCl	% P₂O₅	n/₂ NaOH	n/₂ HCl	% P₂O₅
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 —  $2R\cdot \rightarrow (R)_2$  — 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.

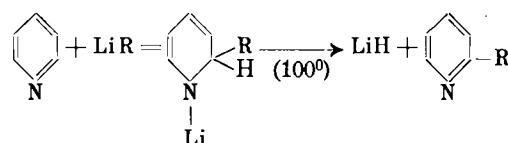
Die erst in den Anfängen begriffenen Untersuchungen erfordern eine besondere Ausbildung der Verfahren zur Messung der Dissoziationskonstanten bzw. der Dissoziationsgrade, die im Karlsruher und Heidelberger Laboratorium besonders betrieben worden ist. Es handelt sich einmal um ein rein chemisches Verfahren: 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

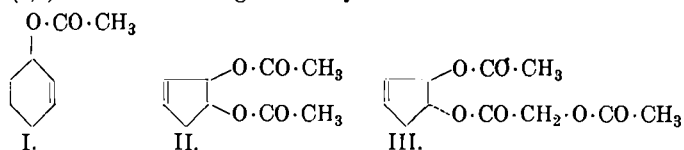
<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1925 [1929].<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 479, 277 [1930].<sup>3)</sup> Ebenda 473, 137 [1929].<sup>4)</sup> Ebenda 473, 163 [1929].<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1855 [1927].

die Raumbeanspruchung der Atome in Molekülgittern bestimmte Atomradien formulieren lassen, die das Verhalten allgemein beschreiben. — 2. Die reguläre Tetraedersymmetrie des C-Atoms ist in gewissen Fällen merklich gestört und ergibt zwar tetraederähnliche, aber nicht reguläre Anordnung. Am besten ist dieser Effekt bei den Substituenten Chlor und Brom festgestellt worden. Stärker halogenierte Methan- und Äthan-Derivate scheinen besondere Tendenz zur Deformierung zu zeigen. — 3. Die freie Drehbarkeit der einfachen CC-Bindung ist im Falle des Dichloräthans nicht vorhanden, vielmehr ergeben die Interferenz-Aufnahmen, daß eine bevorzugte cis- und trans-Lage existiert. — 4. Die Untersuchung aromatischer Ringsysteme ergab, daß der Benzolring und die kondensierten einfachsten Aromaten im Kristallgitter fast völlig ebene Anordnung besitzen. Im einzelnen scheint die Wellung von den Substituenten abhängig zu sein. —

Dr. Rudolf C r i e g e r, Würzburg: „Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Blei(4)-salzen.“

Blei(4)-salze, besonders Bleitetraacetat, können auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf dreierlei Weise wirken, nämlich dehydrierend, substituierend und anlagernd. Beispiele dazu sind die Dehydrierung von 1,4-Dihydro-naphthalin und 9,10-Dihydro-anthracen zu ihren aromatischen Stammkörpern, die Substitution des Cyclohexens zum Acetat des Cyclohexen-(2)-ols-(1) (I) und die Anlagerung zweier Acetatreste an eine Doppelbindung im 1,2-Dihydro-naphthalin oder im 2,3-Dimethylbutadien. Bei letzterem erfolgt die Anlagerung in 1,2-Stellung des konjugierten Systems.

Bei der Oxydation des Cyclo-pentadiens mit Bleitetraacetat entsteht außer dem normalen Additionsprodukt II als Hauptprodukt der Glycolsäure-ester III, entsprechend mit Blei(4)-propionat und -butyrat die analogen Milchsäure- bzw. -Oxybuttersäure-ester. Die Zwischenprodukte zu diesen komplizierten Estern sind nicht die Additionsprodukte (II und Analoge), sondern durch die Additionsenergie aktivierte Formen derselben, wahrscheinlich Enole. Diese treten stets dann auf, wenn Blei(4)-salze schon bei tiefer Temperatur anlagernd auf Olefine einwirken, z. B. auch bei Cyclohexadien-(1,3) und bei Iso-eugenolmethylether.



Priv.-Doz. E. K l e n k, Tübingen: „Über eine Teilsynthese des Kerasins.“

Kerasin wurde aus Galaktosido-sphingosin (Psychosin), durch Umsetzen mit Lignocerylchlorid synthetisch dargestellt. Die Eigenschaften des Körpers stimmen befriedigend mit der Beschreibung überein, die Rosenheim für das Gehirnkerasin gegeben hat. Insbesondere besitzt er keine nennenswerte höhere Linksdrehung als Rosenheims höchstdrehende Präparate, während das aus Gauchermilz und aus normaler Rindermilz gewonnene Kerasin eine über doppelt so große Linksdrehung zeigt. So ist die Möglichkeit, daß der Bau des Milzkerasins nicht vollkommen dem des Gehirnkerasins entspricht, ernstlich in Erwägung zu ziehen.

Das synthetische Kerasin wurde noch mit dem natürlichen Nervon verglichen. Die Hydrierungsprodukte der beiden Körper erwiesen sich als identisch. —

Prof. F. H a h n, Frankfurt a. M.: „Die höheren Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und Borsäure.“

Die Arbeiten des Vortr. über Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Titrierungen haben dazu geführt, daß man Angaben der älteren Literatur jetzt rechnerisch auf ihre Berechtigung prüfen kann, z. B. die Behauptung, daß bei der Phosphorsäure zwar die Absättigung der ersten und der zweiten, nicht aber die der dritten Stufe potentiometrisch zu erfassen ist. Arbeitet man so, wie es bisher geschah (verdünnte Lösungen, kleine Reagenszusätze), so darf bei der dritten Stufe tatsächlich kein erkennbarer Höchstwert der Potentialänderung auftreten; er muß aber sofort erscheinen, wenn man konzentrierteste Lösungen sekundären Phosphats mit stärkster Natronlauge titriert. Der Versuch bestätigte die Rechnung; die Messung ergibt mit der zu erwartenden Genauigkeit sowohl die

Menge der vorhandenen Phosphorsäure als auch den bekannten Wert der dritten Dissoziationskonstanten. — Völlig entsprechende Versuche mit Borsäure ergaben keinerlei Ansteigen der Potentialänderungen in der Gegend des zweiten Äquivalenzpunktes; die zweite Dissoziationskonstante der Borsäure muß also merklich kleiner sein, als die dritte der Phosphorsäure ( $4 \cdot 10^{-13}$ ). Sie ist deshalb einer unmittelbaren Messung nicht mehr zugänglich, kann aber folgendermaßen ermittelt werden. Nach den vom Vortr. ausgearbeiteten Verfahren wird die Dissoziationskonstante einer schwachen einbasischen Säure, z. B. von Phenol entweder dadurch bestimmt, daß man eine Lösung des Salzes abwechselnd mit kleinsten Mengen Lauge und Säure hinüber und herüber titriert und dabei die Potential-schritte mißt (Messung am Salzpunkt) oder aber indem man in entsprechender Weise die freie Säure mit dem Salz einer bekannten stärkeren Säure vergleicht. (Messung am Säurepunkt.) Die erste Messung bestimmt  $K_x : K_w$ , die zweite  $K_s : K_x$ , wobei  $K_x$ ,  $K_s$  und  $K_w$  die zu messende Dissoziationskonstante, die bekannte der stärkeren Säure und das Ionenprodukt des Wassers bedeuten. Für Phenol ergeben beide Verfahren übereinstimmend den aus der Literatur bekannten Wert der Dissoziationskonstante, bei der Borsäure aber findet man am Salzpunkt einen wesentlich kleineren Wert als am Säurepunkt. Maßgeblich für die Potentialänderung ist eben hier am Säurepunkt der Quotient  $K_s : K_1$ , und am Salzpunkt (1 Mol NaOH auf 1 Mol Borsäure) der Quotient  $K_1 : K_2$ , und aus diesen beiden Messungen ist daher sowohl  $K_1$  wie auch  $K_2$  erchenbar. Für  $K_2$  findet man  $1,8 \cdot 10^{-13}$ ; es läßt sich rechnerisch nachweisen, daß für eine Säure dieser Stärke und Salzkonzentrationen einer gesättigten Lösung von Natriummetaborat tatsächlich kein erkennbarer Wendepunkt der Volumen-Potential-Kurve auftreten kann. — Das früher an bekannten Beispielen erprobte Verfahren hat sich somit an einer Aufgabe bewährt, die nach den älteren Methoden nicht hätte gelöst werden können. —

Priv.-Doz. K. F i s c h b e c k, Tübingen: „Über die unabhängige Beweglichkeit von Ionen und Atomen in festen Stoffen.“

In dünnen Schichten von  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Anlaufschichten) sind Cu-Ionen und S-Atome beweglich. Beobachtet man die zeitliche Verdickungsgeschwindigkeit solcher Anlaufschichten, die durch Einwirkung von Polysulfidlösungen auf Kupfer (Diffusion des Schwefels) bei gleichzeitiger anodischer Polarisierung (Cu-Ionenwanderung im festen Sulfür) entstehen, so ergibt sich die Unabhängigkeit beider Vorgänge voneinander. Es wurde ferner festgestellt, daß die Bildung von Anlaufschichten der Sulfide auf Ag und Cu bei anodischer Polarisierung in Mono-sulfidlösungen dem Faradayschen Gesetz entspricht, und daß die Diffusion des Schwefels bei Einwirkung von Polysulfidlösungen ohne gleichzeitige Polarisierung dem Fickschen Gesetz entsprechend erfolgt. —

Priv.-Doz. W. K u h n und Dr. E. B r a u n, Heidelberg: „Messung des Zirkulardichroismus im Ultravioletten.“ (Vorgetragen von E. B r a u n, Heidelberg.)

Es wird eine Halbschattenmethode angegeben, welche gestattet, den Zirkulardichroismus im Ultravioletten bis zu 1900 Å zu messen, indem photographische Aufnahmen (Spektrum) bei verschiedenen Winkelstellungen eines Polarisations-Halbschatten-Prismas vorgenommen werden. Die Optik ist ganz aus Quarz oder Quarz-Flußspat ausgeführt, der benutzte Fresnel-Rhombus als Messing-Hohlkörper mit Quarzfenstern und Wasserfüllung ausgebildet. Es besteht folgende Beziehung zwischen den Absorptionskoeffizienten  $K_e$  und  $K_r$  und der am Apparat festgestellten Drehung  $\tau$  des Halbschattenprismas:

$$K_e - K_r = \frac{4\tau}{c \cdot d} \cdot 0,4343 \quad c = \text{Konzentration, } d = \text{Schichtdicke.}$$

Die an Azidopropionsäure-dimethylamid gefundenen Zahlen bestätigen die aus der Drehungsanomalie auf theoretischem Wege abgeleiteten Werte des Zirkulardichroismus.

Ausführliche Veröffentlichung der Arbeit wird in der Zeitschrift für physikalische Chemie erfolgen. —

Priv.-Doz. Georg-Maria S c h w a b und Hilde K n o e l l, München: „Über eine Reaktion an der Grenzfläche zweier Lösungen.“

Es wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Jod mit wäbrigem Natriumthiosulfat an der Berührungsfläche beider Phasen reagiert. Es wurde festgestellt, daß die Reaktionsprodukte ohne Einfluß auf die

Geschwindigkeit sind, und daß diese stets der Konzentration des Jods im Tetrachlorkohlenstoff proportional ist, in ihrer Abhängigkeit vom Thiosulfat aber je nach dessen Konzentration im Wasser verschiedenes Verhalten zeigt. Bei kleiner Thiosulfatkonzentration ist sie dieser ebenfalls proportional, oberhalb etwa 0,2 n wird sie aber von ihr unabhängig. In letzterem Gebiet ist demnach die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods in die Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend, in dem Gebiet der Proportionalität mit beiden Konzentrationen dagegen bleibt dieses Diffusionsgleichgewicht immer eingestellt, und die chemische Reaktion selbst wird geschwindigkeitsbestimmend. Aus dem Befund ist also zu schließen (da Adsorptionsphänomene ausgeschlossen werden konnten), daß der bestimmende Vorgang der Reaktion (Bildung des kritischen Komplexes) zwischen einer Jodmolekel und einem Thiosulfation erfolgt, nicht, wie die Bruttogleichung fordert, mit deren zweien.

Beobachtungen Raschigs, daß auch in rein wäßriger Phase bei dieser Reaktion ein kurzlebiges Zwischenprodukt entsteht, das Azid zersetzt, hatten ihn schon 1906 zu dieser Annahme geführt, die hiermit ihre kinetische Bestätigung findet. Ebenso sind Überlegungen und Beobachtungen Feigl's damit in Einklang. Über die Zusammensetzung des Zwischenkörpers soll damit nichts ausgesagt werden. —

Dr. Gustav Wagner, Würzburg: „Über die Kristallstruktur einiger Halogenderivate des Pentaerythrits.“

Gemeinsam mit Herrn Dengel wurden die drei Verbindungen  $C(CH_2Cl)_4$ ,  $C(CH_2Br)_4$  und  $C(CH_2J)_4$  röntgenographisch auf ihre Struktur untersucht. Sie kristallisieren in der prismatischen Klasse des monoklinen Systems. Die Vermessung der Identitätsperioden ergibt eine Elementarzelle, die nur jeweils eine Molekel enthält. Diese Tatsache sowie die Feststellung, daß gesetzmäßige Auslöschungen fehlen, führen eindeutig zur Raumgruppe  $C_{2h}^1$ , wenn die Kristallklasse richtig bestimmt ist. Den einzelnen Molekülen  $C(CH_2Cl)_4$ ,  $C(CH_2Br)_4$  und  $C(CH_2J)_4$  kommt dann die Symmetrie  $C_{2h}$  zu, d. h. die Konfiguration eines Tetraeders oder eines Disphenoides ist nicht möglich. Mit den Intensitäten am besten im Einklang steht folgende Anordnung: Die 4 Halogenatome liegen in einer Ebene, die 4 C-Atome in einer zweiten; beide Ebenen schneiden sich, und in der Mitte der Schnittkante liegt das zentrale C-Atom. Eine genauere Diskussion der Atomlagen soll gegeben werden, sobald absolute Intensitätsmessungen vorliegen. —

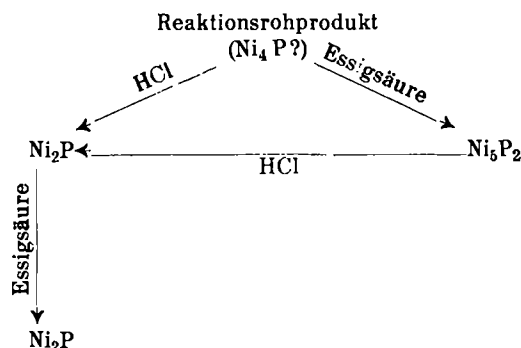
Priv.-Doz. H. Funk, München: „Einfache Methode zur quantitativen Trennung von Blei und Wismut.“

Von den in der Literatur beschriebenen Methoden zur Trennung von Blei und Wismut beruhen viele auf der leichten Hydrolysierbarkeit der Wismutsalze; derart, daß das Wismut als basisches Salz abgeschieden und im Filtrat das Blei bestimmt wird. Die vom Vortr. beschriebene Methode geht den umgekehrten Weg, d. h. unter Verhinderung der Hydrolyse der Wismutsalze wird zunächst das Blei aus der wismuthaltigen Lösung gefällt und im Filtrat dann das Wismut bestimmt. Die Verhinderung der Hydrolyse der Wismutsalze läßt sich sowohl bei salpetersauren als auch bei salzsäuren Lösungen durch Zusatz von genügend Essigsäure und Natriumacetat erreichen. Dabei kommt man also zu essigsäuren Lösungen, aus denen man das Blei als Chromat fällen und dann jodometrisch oder bromometrisch bestimmen kann. Die Fällung des Bleis ist auch bei größeren Zusätzen von Essigsäure und Natriumacetat vollständig, wenn man genügend lange stehen läßt. Das wismuthaltige, mit der Waschflüssigkeit vereinte Filtrat wird schwach salzsauer gemacht, das überschüssige Chromat durch Kochen mit etwas Alkohol reduziert und nun das Wismut mit Schwefelwasserstoff gefällt und als  $Bi_2S_3$  bestimmt. — Einzelheiten und Beleganalysen werden in der Zeitschrift für analytische Chemie erscheinen. —

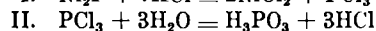
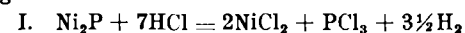
Priv.-Doz. R. Scholder, Erlangen: „Über die Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze.“

Nach Angaben der Literatur werden folgende Metalle durch unterphosphorige Säure oder deren Salze aus ihren Lösungen reduziert: Cu, Ag, Au, Hg, Bi, Pd, Pt. Nach Wurtz (1846) gelingt die Reduktion auch beim Ni, während Sieverts (1909) feststellte, daß unterphosphorige Säure mit Ni- und Co-Salzen nicht reagiert. P. Breteau (1911) dagegen will auf diesem Wege elementares Ni erhalten haben.

Es wurde festgestellt, daß hochkonzentrierte Alkalihypophosphitlösung bei erhöhter Temperatur mit Nickel und Kobaltsalzen in Reaktion tritt, dagegen nicht freie unterphosphorige Säure. Es scheidet sich unter starkem Schäumen (katalytische  $H_2$ -Entwicklung aus  $KH_2PO_2$ ) ein grauschwarzes Pulver ab. Die Reaktion tritt in alkalischer Lösung wesentlich leichter ein. (Alkalitartrat-Zusatz!) Die Reaktionsprodukte aus alkalischer Lösung sind magnetisch, die anderen nicht. Aus alkalischer Cyanidlösung gelingt die Reaktion nicht, beim Ni tritt Rotfärbung ein (einwertiges Ni). Wesentlich ist, daß das Reaktionsprodukt keineswegs reines Metall ist, sondern beträchtliche Mengen Phosphor enthält, und zwar als Phosphid. Besonders das Kobaltpräparat ist sauerstoffempfindlich und oxydiert sich leicht an der Luft. Näher untersucht wurde zunächst die Reaktion mit Ni-Salzen. Das Reaktionsprodukt enthält 84 bis 86% Ni und 11 bis 12% P. Der Rest ist Wasser und etwas Sauerstoff. Aus der Analyse berechnet sich das Verhältnis  $Ni:P = 1:0,25$ . Ob tatsächlich ein Phosphid  $Ni_4P$  als definierte Verbindung vorliegt, muß offenbleiben. Durch Einwirkung von Salzsäure auf das Reaktionsprodukt kommt man zu dem Phosphid  $Ni_2P$ , das bei weiterer Säureeinwirkung sein Verhältnis nicht mehr ändert. Allerdings tritt gleichzeitig partielle Oxydation unter  $H_2O$ -Zersetzung ein, so daß man nur durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure zu einem  $Ni_2P$  gelangt, das 97,4% Ni + P enthält. Durch Säureabbau mit verdünnter Essigsäure gelangt man zu dem definierten Phosphid  $Ni_5P_2$ . Auch diese Verbindung enthält noch Wasser und Sauerstoff. Durch Auskochen mit Eisessig (Wasserausschluß) gelingt die Darstellung eines Präparats, bei dem  $Ni + P = 97,5\%$  ist. Das nachfolgende Schema zeigt den Säureabbau des Rohprodukts.

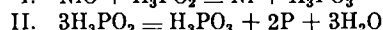


Die Phosphide der Schwermetalle zerfallen in zwei Gruppen. 1. Gruppe: Darstellung bei hohen Temperaturen, kristallin, unlöslich in nichtoxydierenden Säuren; 2. Gruppe: Darstellung aus Lösungen, feine Pulver, durch Salzsäure zersetzt unter Bildung von Phosphorwasserstoff. Die nach der neuen Methode dargestellten Phosphide sind säurelöslich, ohne daß dabei Phosphorwasserstoff auftritt. Sie reagieren mit HCl nach der Gleichung:



Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde nachgewiesen durch Bestimmung des Gesamtposphors in der salzsäuren Lösung, ihres Reduktionsvermögens gegen Jod und durch Messung des entwickelten Wasserstoffs. Die Gleichungen für die Auflösung von  $Ni_4P$  und  $Ni_5P_2$  sind analog. —

Es erscheint nicht richtig, die Verbindungen als Phosphide im Sinne von Derivaten des Phosphorwasserstoffs anzusehen, sondern als Phosphornickel, also als intermetallische Verbindungen. Der Reaktionsverlauf dürfte nach folgenden Gleichungen vor sich gehen, wobei I und II als gekuppelte Reaktionen anzusehen sind.



Die geschilderte Reaktion findet eine weitgehende Analogie in der von A. Stock beschriebenen Einwirkung von Hypoborat auf Ni-Salze (Bildung von  $Ni_2B$ ). Versuche, inwieweit die Einwirkung von Hyposulfit auf Metallsalze entsprechend verläuft, sind im Gange. —

Priv.-Doz. R. Scholder, Erlangen: „Über die thermische Zersetzung des Silbersubfluorids.“

Im Rahmen einer Untersuchung über die Entstehung von elementarem Fluor durch thermische Zersetzung von Fluoriden

interessierte die Angabe von A. Hettich (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167, 67 [1927]), daß beim Erhitzen von  $\text{Ag}_2\text{F}$  im elektrischen Ofen rasche Zersetzung eintritt. Als Rückstand bleibt reines Ag. A. Hettich hält es für sehr wahrscheinlich, daß dabei das Fluor in elementarer Form entweicht. Dagegen stellte Wöhler 1909 fest, daß schon bei  $90^\circ$   $\text{Ag}_2\text{F}$  sich zersetzt in  $\text{AgF} + \text{Ag}$ . Das Ergebnis von A. Hettich, daß als Rückstand reines Ag bleibt, und zwar in berechneter Menge, wurde bestätigt. Nimmt man jedoch die Erhitzung ( $700^\circ$ ) in geschlossener Apparatur im scharf getrockneten Stickstoffstrom vor (eine halbe Stunde), so tritt nur ein Gewichtsverlust von etwa 0,4% ein. Aus den weiteren Versuchen ergibt sich, daß beim Erhitzen an der Luft infolge von Hydrolyse reines Ag zurückbleibt, beim Erhitzen in geschlossener Apparatur unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit, beobachtet man einen langsamen Gewichtsverlust (nach 66 Stunden etwa 5%). Gleichzeitig tritt ein Sublimat auf. Die Rückstandsanalyse ergibt, daß allmählich  $\text{AgF}$  absublimiert. Zersetzung unter Entstehung von elementarem Fluor tritt nicht ein. Es sind Versuche im Gange, auf diesem Wege aus  $\text{Ag}_2\text{F}$  reines wasserfreies  $\text{AgF}$  darzustellen, das sonst nur sehr schwer zugänglich ist. —

Prof. P. Brigl, Hohenheim: „Über Derivate der Aldehydform der Glucose.“

Es wurde berichtet über die gemeinsam mit H. Mühlischlegel durchgeführte Darstellung des Pentabenzols der Aldehydform der Glucose mit freier Aldehydgruppe, ausgehend vom Diäthyl-Mercaptal der Glucose. Der Beweis für die Aldehydgruppe liegt in der leichten Addition von Natriumbisulfid und der Kondensation mit 2 Mol. Äthyl-Mercaptan. (Näheres im Juniheft der Berichte.) —

L. Zehnder, Basel: „Über das Prinzip größter Einfachheit bei der Lehrerausbildung und den Volkshochschulkursen; Universalwaage, mit einfachsten Experimenten.“

Zehnder tritt dafür ein, daß das Prinzip größter Einfachheit namentlich bei den tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie, aber auch beim Unterricht überhaupt wieder mehr zur Geltung gebracht, daß dementsprechend die Lehrerausbildung beeinflusst werden sollte. Rückkehr zur Natur, zur natürlichen Vorstellbarkeit, zur größtmöglichen Einfachheit sollte die Losung aller Lehrer sein. In diesem Sinne empfiehlt er als neue Unterrichtsfächer die Physik des täglichen Lebens, die Chemie des täglichen Lebens. Dabei sind Experimente mit einfachsten Mitteln weit lehrreicher als solche mit modernen teuren Apparaten. Als Beispiele macht er Experimente mit einer einfachsten, nur 10 Pfennig kostenden, selbst hergestellten höchst empfindlichen Waage, die schon mit 1 mg Übergewicht einen zentimetergroßen Ausschlag zeigt, die sich in verschiedenster Weise und mit einfachsten Mitteln spezialisieren läßt, zum empfindlichen Elektrometer, Magnetometer, Galvanometer, Thermometer usw. Er bezeichnet deshalb diese Waage als Universalwaage. Durch weiße, an den Waagarmen befestigte Kartonstreifen werden ihre Bewegungen einem größten Auditorium sichtbar gemacht. Mittels eines an ihr befestigten Spiegelstreifens wird sie zur Projektion ihrer Bewegungen auf einen weißen Schirm, auf die Decke des Hörsaals befähigt. Mit ihr können die Ampèreschen Grundversuche gezeigt und wohl fast alle Versuche demonstriert werden, die Bewegungen auszulösen imstande sind. Diese Universalwaage scheint besonders als Demonstrationsapparat wegen ihrer großen Einfachheit und Übersichtlichkeit starke Überzeugungskraft zu besitzen. — Der Vortrag wird in der Poskeschen Zeitschrift für naturwissenschaftlichen (physikal. und chem.) Unterricht erscheinen. —

Dr. W. Dirscherl, Heidelberg: „Die Bildung von Acetoin aus Acetaldehyd und aus Brenztraubensäure durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Ein Beitrag zum Problem der „Carboligase“.“

Neuberg und Hirsch machten im Jahre 1921 die Beobachtung, daß bei Zusatz von Benzaldehyd zu gärender Zuckerslösung linksdrehendes Phenyl-acetyl-carbinol gebildet wird ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ). Die Hefe ist nicht imstande, dieses Carbinol aus Benzaldehyd und fertigem Acetaldehyd zu erzeugen, dieser wird vielmehr als „nascierender“ Aldehyd auftreten. Nach Ansicht der Autoren handelt es sich bei dem beschriebenen Vorgang um eine enzymatische Synthese, die von einem neuartigen, nämlich Kohlenstoffketten knüpfenden Fer-

ment, der „Carboligase“, bewirkt wird. Kurz darauf fand Hirsch, daß bei der Vergärung von Brenztraubensäure mit frischer Hefe linksdrehendes Acetoin ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ) entsteht. Auch hier wurde Acetaldehyd allein von Hefe nicht verändert.

Verfasser konnte folgendes zeigen: Bestrahlt man wäßrige Lösungen von Acetaldehyd bzw. Brenztraubensäure mit ultraviolettem Licht, so erhält man Acetoin (30 bzw. 80% des umgesetzten Substrates). Werden die Lichtstrahlen durch Acetaldehyd oder Aceton gefiltert, so sind sie zwar nicht mehr imstande, Acetaldehyd zu verändern, können aber die Brenztraubensäure noch decarboxylieren, und es wird mit 100% Ausbeute Acetoin gebildet. Die Entstehung des Acetoin ist einfach eine Konsequenz der Brenztraubensäurespaltung. Es liegt nahe, dasselbe für die Heferversuche anzunehmen. Allerdings weist die Tatsache, daß bei den Gärversuchen optisch aktive Ketole auftreten, darauf hin, daß irgendwelche optisch aktive Substanzen dabei eine gewisse Rolle spielen; nicht so, daß sie die Reaktion als solche bewirken, sondern in dem Sinn, daß sie für die ausschließliche oder vorwiegende Bildung des einen Antipoden sorgen. Es wäre vorstellbar, daß sich an die Verbindung zwischen der optisch aktiven Carboxylase und der Brenztraubensäure nascierender Acetaldehyd asymmetrisch anlagert, so daß bei dem folgenden Zerfall aktives Acetoin entsteht. Daß dies grundsätzlich möglich ist, zeigen Versuche von McKenzie, wo die Reduktion des  $\lambda$ -Amylesters der Brenztraubensäure durch Aluminiumamalgam asymmetrisch verläuft, so daß bei nachfolgender Spaltung  $\lambda$ -Milchsäure erhalten wird.

Ob diese oder eine andere Ansicht richtig ist, müssen weitere Versuche, die im Gange sind, entscheiden. Die Existenz der „Carboligase“ ist sehr unwahrscheinlich, zumindest unbewiesen. —

Prof. E. Berl, Darmstadt, berichtet über eine mit Dipl.-Ing. Althoff ausgeführte kleine Fraktionieranlage, welche es gestattet, mit sehr guter Präzision Flüssigkeitsgemische durch Destillation zu trennen.

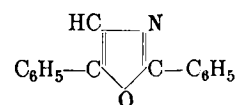
Ferner führt er zwei Typen von Laboratoriumsschüttelmaschinen vor, welche mit den Herren Dipl.-Ing. Plagge und Dipl.-Ing. A. Schmidt ausgebildet worden sind und auf dem Haymannschen Prinzip der Auswertung einer erregenden Umbalance beruhen. Die Schüttelmaschinen arbeiten völlig geräuschlos und brauchen für ihre vortreffliche Wirkung sehr wenig Kraft. —

Priv.-Doz. F. Reindel, München: „Über Pilzcerebrin“ (s. a. LIEBIGS Ann. 480, 76).

Vortr. hat aus Nebenprodukten der Ergosterindarstellung das stickstoffhaltige Pilzcerebrin in größeren Mengen dargestellt. In kleineren Mengen ist es schon von anderen Bearbeitern früher erhalten worden. Er zeigt, daß dem bei  $143\text{--}144^\circ$  schmelzenden Körper die Formel  $\text{C}_{42}\text{H}_{85}\text{NO}_5$  zukommt. Das Pilzcerebrin bildet ein bei  $68\text{--}69^\circ$  schmelzendes Triacetylderivat und hat fünf aktive Wasserstoffatome. Durch saure Hydrolyse konnte die Ausgangsverbindung in eine bei  $103\text{--}105^\circ$  schmelzende Carbonsäure, die als eine  $\alpha$ -Oxy-Hexacosansäure  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_4$  erkannt wurde. Als basische Komponente ist die Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_3$  zu erwarten. Bis jetzt konnte eine Base  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_2$  (Fp.  $83\text{--}84^\circ$ ) isoliert werden, in welcher vielleicht ein Methylierungsprodukt der um 1 Mol. Wasser ärmeren Spaltbase vorliegt. In dem Pilzcerebrin liegt wahrscheinlich ein Säureamid vor. Die Natur der basischen Komponente bedarf noch weiterer Aufklärung. —

Prof. A. Albert, München: „Über Molekülverbindungen der Oxazole“ (nach Arbeiten gemeinsam mit W. Schneider).

Gelegentlich einer Untersuchung über Eiweißkörper wurde gefunden, daß sich Heterocyclen, insbesondere die Oxazole, dadurch auszeichnen, daß sie sich außerordentlich leicht mit Halogenen und Metallsalzen zu wohl definierten Molekülverbindungen umsetzen. Das 2-5-Diphenyloxazol



zeigte sich für das Studium derartiger Molekülverbindungen besonders geeignet. Seine Lösungen in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff usw. geben mit Brom stark rot gefärbte kristallinische Ausscheidungen, die je nach der Menge des angewandten

Halogens wechselnde Mengen Halogen enthalten. Weder Substitution noch Addition hat stattgefunden. Alle Produkte verlieren mehr oder weniger leicht ihr Halogen, besonders schnell bei der Umsetzung mit Wasser, unter Zurückbildung des unveränderten Ausgangsstoffes. Infolge der Instabilität dieser Halogenverbindungen ist eine Elementaranalyse nicht durchführbar. Es wurde eine neue Analysenmethode ausgearbeitet, die gestattet, instabile Verbindungen in ihrer Zusammensetzung zu bestimmen.

Durch diese Instabilität gezwungen, ist man allerdings darauf beschränkt, nur das Verhältnis von aufgenommenem Halogen, auch der Halogenwasserstoffsäure, zum Stickstoff des Oxazols zu bestimmen. Eine unabgewogene Menge der frisch hergestellten, nur mit dem Reaktionsmedium (Eisessig) kurz ausgewaschenen, nicht getrockneten Substanzprobe setzt sich quantitativ mit Hydrazinsalzlösungen nach folgender Gleichung um:



Aus der Menge des entwickelten Stickstoffs konnte sofort der Bromgehalt bestimmt werden. In der Reaktionsmutterlauge hinterbleibt das zurückgebildete unlösliche Diphenyloxazol, das gravimetrisch bestimmt wurde, und in Lösung der Bromwasserstoff, der in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat und Rhodanid titriert wurde.

Je nach den Versuchsbedingungen gelingt es, kristallinische, im Farbton wesentlich unterscheidbare Halogen-Oxazole (auch Metallverbindungen) herzustellen, die

1. auf 2 N, d. h. auf 2 Oxazolmol. 2 Br und 1 BrH
2. „ 1 „ „ „ 1 „ 1 „ „ 1 „
3. „ 1 „ „ „ 1 „ 2 „ „ 1 „
4. „ 1 „ „ „ 1 „ 3 „ „ 1 „

enthalten. Die beste Erklärung für derartige Verbindungen liegt nur in der Pfeifferschen Theorie der Molekülverbindungen begründet, und folgende Konstitutionsformeln werden wohl am besten den Tatsachen gerecht:

1.  $[(\text{Oxazol})_2\text{HBr}] \text{Br}_2$
2.  $[(\text{Oxazol})\text{HBr}] \text{Br}$
3.  $[(\text{Oxazol})\text{HBr}] \text{Br}_2$
4.  $[(\text{Oxazol})\text{HBr}] \text{Br}_3$

Prof. W. Hieber, Heidelberg: „*Neue Derivate des Eisen-carbonyls*“ (veröffentlicht als 8. Abhandlung über Metallcarbonyle in den Ber. Dtsch. chem. Ges. 63 [1930]). — Priv.-Doz. W. Jander, Würzburg: „*Der innere Aufbau einiger sauerstoffhaltiger Salze bei höheren Temperaturen*“ (Ztschr. angew. Chem. 43, 219 [1930]). — Priv.-Doz. H. Heymons, Frankfurt: „*Über einen neuen Weg in die Chinolinreihe*“ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges.). — Prof. E. Sauer, Stuttgart: „*Umsetzungen von Magnesiumsalzen mit Calciumcarbonat im Dampfkessel*“ (s. Ztschr. angew. Chem.).

## RUNDSCHAU

**Institut für Zellphysiologie.** Aus der Rockefeller-Stiftung sind der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft 2,7 Millionen RM. überwiesen worden mit der Auflage, dafür den Professoren Dr. Otto Warburg und Dr. Max von Laue ihre Forschungen in einem eigens errichteten Institut zu ermöglichen. Man ist bereits mit dem Bau beschäftigt, und es wird ein Institut für Zellphysiologie entstehen, in dem zunächst die Arbeiten über die chemische Konstitution des Atmungsfermentes weitergeführt werden sollen. Das Institut wird zur Hälfte als chemisches Institut, zur Hälfte als physikalisches Institut eingerichtet (Physik im wesentlichen Photochemie, Chemie präparativ organisch). (155)

**Lebende flüssige Kristalle.** Auf Grund von Untersuchungen an Spermien (besonders an solchen des Tintenfisches *Sepia officinalis* L.), die im polarisierten Licht und durch Debye-Scherrer-Aufnahmen vorgenommen wurden, kommt Geh. Rat Prof. Dr. F. Rinné<sup>1)</sup> zu der Ansicht, daß man Spermien als parakristalline Materie (Fastkristalle) und somit als eine Stufe zwischen den dreidimensionalperiodischen Raumgittergebilden der Kristalle und den amorphen Stoffen ansehen

<sup>1)</sup> Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br., Band XXX, 1/2.

könne. Sie stellen damit als lebende flüssige Kristalle eine bedeutsame Überbrückung der vermeintlichen Kluft zwischen lebend und tot genannter Materie vor. (154)

**La Maison de la Chimie.** Die bei Gelegenheit der Jahrhundertfeier für Marcellin Berthelot begründete Organisation soll in einem Gebäude, für das die französische Kammer 15 Millionen Franken bewilligt hat, folgende Gesellschaften beherbergen: Société Chimique de France, Société de Chimie Industrielle, Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie, Société de Chimie Biologique, Société de Chimie Physique, Société des Experts-Chimistes, Association des Chimistes de l'Industrie Textile, Fédération Nationale des Associations de Chimie de France, Comité National de Chimie, Union Internationale de Chimie pure et appliquée, Office International de Chimie. Die Bibliotheken der genannten Gesellschaften sollen zusammengelegt und mit einem gemeinsamen Nachweis-, Informations- und Übersetzungsbüro verbunden werden. (152)

**Zur Kenntnis des Seidenfibroins.** Wie R. Brill, Ludwigshafen, Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie berichtet<sup>1)</sup>, ist es gelungen, durch vergleichende Röntgeninterferenzsaufnahmen an der lebenden Seidenraupe, dem frischen Spinndrüsen saft und der eingetrockneten Spinndrüse festzustellen, daß der kristalline Anteil des Seidenfibroins erst bei dessen Festwerden auskristallisiert und nicht etwa schon in der Drüse der Seidenraupe vor dem Verspinnen in kristallinem Zustande enthalten ist. Damit besteht grundsätzlich die Aussicht, durch Beeinflussung des Kristallisationsvorganges größere Kristalle aus Seidenfibroin zu erhalten, was sowohl für dessen chemische Konstitutionsforschung als auch für vergleichende Untersuchungen an Kunstseidenspinnlösungen von großer Wichtigkeit ist. (151)

<sup>1)</sup> Naturwiss. 18, 622 [1930].

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Geh. Rat Prof. Dr. M. Planck wurde zum Präsidenten der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft als Nachfolger von Exzellenz von Harnack gewählt und Staatsminister a. D. Prof. Dr. C. H. Becker zum 3. Vizepräsidenten.

Chemiker Th. Peters erhielt für 25jährige treue Dienste bei den I. G. Farbenwerken Uerdingen die Ehrenurkunde der Handelskammer Krefeld.

Dr. K. Fischbeck, Priv.-Doz. für physikalische Chemie an der Universität Tübingen, wurde die Dienstbezeichnung a. o. Prof. verliehen.

Dr. P. Branscheidt, Assistent am Botanischen Institut Würzburg habilitierte sich dortselbst für angewandte Botanik.

Gestorben sind: Dr.-Ing. e. h. R. Beck, Vorstandsmitglied der Dürener Metallwerke A.-G., Stabsingenieur a. D., am 17. Juli in Konstanz. — Generaldirektor H. Bompard von der A.-G. der Dillinger Hüttenwerke am 15. Juli. — Dr. jur., phil., med., phil. nat. h. c. M. Fischer, Mitglied des Senats des Reichsverbandes der Deutschen Industrie, Mitglied des vorläufigen Reichswirtschaftsrats, früher Direktor und Mitglied der Geschäftsleitung der Firma Carl Zeiss, Jena, am 19. Juli. — Kommerzienrat C. Haindl, Teilhaber der Haindl'schen Papierfabriken, im Alter von 77 Jahren in Augsburg. — Dr. H. Kretzer, Coblenz, im Alter von 61 Jahren, Anfang Juli. — W. Schroers, Mitinhaber der Textilausrüstungsgesellschaft m. b. H., Krefeld, am 25. Juni im Alter von 51 Jahren.

**Ausland.** Ernannt wurden: zu fachtechnischen Mitgliedern des österreichischen Patentgerichtshofes auf die Dauer von fünf Jahren die Hochschulprofessoren: Dr.-Ing. F. Böck, Wien, Dr. A. Franke, Wien, Dr. F. Fuhrmann, Graz, Dr. J. Zellner, Wien, und Reg.-Rat Ing. A. Unger, Wien; zu Mitgliedern des Beirates des Technischen Versuchsamtes Wien: Prof. Dr. E. Abel, Sektionschef Dr.-Ing. F. Dafert, Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder, Hofrat Prof. Dr. F. Emich, Ing. J. Kremenezky, Hofrat Prof. Dr. H. Mache, Prof.