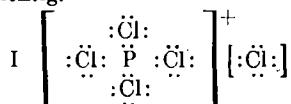


VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER**Nachträge und Berichtigungen zum Bericht über die 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M.¹⁾.****II. Fachgruppe für anorganische Chemie.**

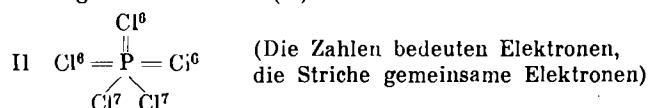
Dr. A. Bondi: „Über die Reaktionsweisen des Phosphor-pentachlorids.“

Aussprache:

Dr. W. Broeker, Hoechst: Die für das PCl_5 angeführte Salzformel (I) von Langmuir ist nach neueren Untersuchungen nicht richtig.

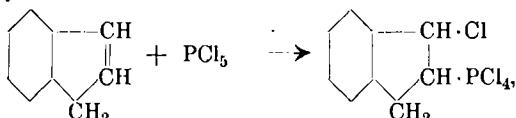


Bei der Parachorbestimmung des PCl_5 bestätigte Sugden²⁾ die Gültigkeit der Formel (II) von Prudeaux



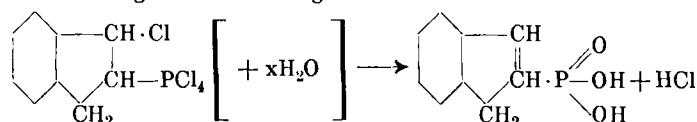
Nach Formel II nehmen zwei Chloratome eine Sonderstellung im PCl_5 ein.

Die von Bergmann und Bondi aufgefundene Umsetzung:



die ein Beweis für die Sonderstellung eines Chloratoms im PCl_5 sein soll, ist durchaus hypothetisch, da keine Analysen gemacht wurden. Es liegt durchaus kein Grund vor, daß das Chlorhydrindenphosphortetrachlorid nicht analysiert werden kann, sind doch auch Verbindungen vom Typus: $\text{Ar} \cdot \text{PCl}_4$ und $\text{ArO} \cdot \text{PCl}_4$ durch Analysen und Schmelzpunkt identifiziert worden.

Die folgende Umsetzung ist sehr unwahrscheinlich:



Die leichte Zersetzung der Orthophosphorsäureester ($\text{P}(\text{OR})_5$)³⁾ beruht allem Anschein nach nicht auf der Sonderstellung einer Aroxylgruppe, sind doch die sym. Phosphorigsäureester ($\text{P}(\text{OR})_3$) ebenfalls unbeständig.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

Prof. Dr. H. Lindemann, Braunschweig: „Der Parachor und seine Anwendungen.“

Aussprache:

Dr. A. Weißberger: Wenn die Stabilität der Diazotierungsprodukte optisch aktiver Aminosäureester zu gering ist, um eine Zerlegung in optisch aktive und in inaktive Bestandteile zu gestatten, so kann doch höchstwahrscheinlich durch eine kinetische Untersuchung entschieden werden, ob ein Gemisch von Strukturisomeren vorliegt oder eine einheitliche Substanz. Die Zersetzung einer strukturell einheitlichen optisch aktiven Verbindung (die also nur Stereoisomere enthalten dürfte) durch Säuren muß, wenn sie einmal an der N_2 -Entwicklung und ein andermal an der Veränderung des Drehwertes verfolgt wird, zu übereinstimmenden Ergebnissen führen. Enthält die Substanz aber daneben noch eine Strukturisomere Verbindung, die sich zu der optisch aktiven nicht im Verhältnis rascher Umwandelbarkeit (Pseudomerie) befinden kann, da sonst die optisch aktiven Diazoester rasch racemisiert werden müßten, so ist zu er-

¹⁾ Heft 25 dieser Zeitschrift.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1173.

³⁾ L. Anschütz u. W. Broeker, LIEBIGS Ann. 454, 71, 93 [1927].

warten, daß beide Methoden verschiedene Ergebnisse liefern.

Zur Bemerkung I. Traubes: Der Parachor ist, wenn man d (Dichte des koexistierenden Dampfes) vernachlässigt, das Produkt aus Molvolumen und $\gamma \frac{1}{4}$. Bei der Bestimmung der Molvolumina ist der Vergleich verschiedener Substanzen in übereinstimmenden Zuständen anzustreben. Das geschieht annähernd, wenn man nach Kopp die Dichten in der Nähe der Siedepunkte ermittelt, da diese etwa $\frac{1}{2}$ der krit. Temp. betragen. Vielleicht bedeutet die Multiplikation mit $\gamma \frac{1}{4}$ eine strengere Reduktion auf übereinstimmende Zustände*).

Dr. K. L. Wolf: Karlsruhe: „Über die elektrischen Eigenschaften organischer Moleküle.“

Aussprache:

Dr. A. Weißberger: p,p' -Dichlordiphenyl und p,p' -Dinitrodiphenyl haben keine elektrischen Momente, also gestreckten Bau. Benzidin hat zwar ein Moment, dieses ist aber identisch mit dem des p -Phenylen-diamins und deshalb ebenso auf die Winkelung in den N-Atomen zurückzuführen wie die Momente der Hydrochinon- und Biphenol-äther auf die Winkelung in den O-Atomen. Dem Benzidin kommt deshalb ebenfalls die gestreckte und nicht die Kauflersche Formel zu.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg: „Methoden zur Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen.“

Aussprache:

Prof. Staudinger: 1. Zu der Anfrage von H. Mark, ob man die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht, die bei Hemikolloiden aufgefunden worden sind, ohne weiteres auch auf die Eukolloide übertragen kann, also ob Beziehungen, die bei Kohlenwasserstoffen vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000 bis 10000 gelten, ohne weiteres auch zur Errechnung von Molekulargewichten in der Größe von 100000 verwandt werden dürfen, möchte ich folgendes bemerken: Die Molekulargewichte sind, auf zweierlei Arten von Viscositätsmessungen ausgehend, errechnet worden: einmal auf dem Gebiet ganz verdünnter Lösungen, der Lösungen auf Grund der Viscositäts-Molekularkonstante und dann auf Grund der Viscositäts-Konzentrationskonstante im Gebiet der Gellösungen. Diese Molekulargewichte stimmen bei Kautschuk und Balata sehr gut mit den von Wolfgang Ostwald auf Grund der Casparyschen Messungen errechneten überein, so daß diese Übereinstimmung dafür Gewähr gibt, daß diese Molekulargewichte in der Größenordnung richtig sind.

2. Zur Anfrage, ob die Viscosität von Polystyrolösungen sich nicht beim Schütteln ändert: Diese Frage ist natürlich bei Beginn der Untersuchungen vor 5 bis 6 Jahren eingehend studiert worden, mit dem Ergebnis, daß bei sorgfältigem Arbeiten durch Schütteln keine Änderung der Viscosität erfolgt. Die Untersuchungen sind schon vor einiger Zeit publiziert²⁾.

3. Zur Anfrage von R. Pummerer: Die Methode, durch Bestimmung charakteristischer Endgruppen die Länge von Fadenmolekülen festzustellen, ist zuerst bei den Polyoxy-methylenen angewandt worden. Man kann aber nach dieser Methode nur bei relativ kleinen Molekülen mit einiger Genauigkeit arbeiten, z. B. bei Molekülen vom Molekulargewicht bis höchstens 10000, wo die Endgruppen $\frac{1}{2}$ bis 1% des Gesamtgewichts ausmachen können; bei sehr großen Molekülen vom Molekulargewicht 50000 bis 100000, die gerade hier interessieren, ist die Methode zu unsicher. Bei Kautschuk ist es infolge seiner Sauerstoffempfindlichkeit viel schwieriger, brauchbare Resultate zu erhalten als beim Polystyrol. Molekulargewichtsbestimmungen des Kautschuks und Kampfers sind auf alle Fälle nicht brauchbar, da hier ein starker Abbau eintritt.

4. Zur Anfrage von K. H. Meyer und H. Mark. Bei den Hemikolloiden, z. B. bei den Polyäthylenoxyden, wurde das Molekulargewicht nicht nur nach der osmotischen, sondern auch nach der chemischen Methode bestimmt. Die Überein-

¹⁾ Vgl. A. Sippel, diese Ztschr. 42, 849 u. folg. [1929].

²⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2909 [1929].

stimmung der beiden Ergebnisse befestigte gerade die Anschaugung, daß sehr große Moleküle vorliegen, also daß sehr zahlreiche Einzmoleküle zu langen Ketten gebunden sein können.

Die Gruppe der hemikolloiden Kohlenwasserstoffe ist an zahlreichen Beispielen eingehend studiert: hier ist man mit den Eigenschaften wohl vertraut. Diese Stoffe vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000 bis 10 000 haben ganz andere Eigenschaften als der eukolloide Kautschuk und Polystyrol. Das Ergebnis der verschiedensten Untersuchungen, chemischer und physikalischer, führt zu dem Resultat, daß bei den eukolloiden Kohlenwasserstoffen, bei dem Kautschuk, etwa 1000 Grundmoleküle zu einer langen Kette verbunden sind. Wenn heute dieses allerdings sehr auffallende Resultat, wie die Diskussion ergibt, angezweifelt wird, so wird der Vortragende warten müssen, bis sich die Chemie an diese neuen Vorstellungen gewöhnt hat, gerade so, wie dies vor 4 Jahren der Fall war, als damals die vom Vortragenden gemachten Ausführungen über den Bau der hochmolekularen Substanzen eine vielfache Ablehnung erfuhren.

VIII. Fachgruppe für Fettchemie.

Geh. Rat Prof. Dr. D. Holde, Berlin, und Dr. W. Bleyberg: „Reindarstellung und Eigenschaften hochmolekularer natürlicher gesättigter Fettsäuren.“

Aussprache:

Dr. W. Bleyberg: Gegenüber den Feststellungen von Levy über die Auffindung von Säuren mit 25, 27 und 29 C-Atomen im Bienenwachs wird eingewandt, daß die Einheitlichkeit dieser Säuren nicht sichergestellt scheint, da sie nach ihrer Abscheidung nicht nochmals durch Destillation auf etwaige Zerlegbarkeit geprüft wurden.

Die Versammlung stimmte, nachdem die weitere Aussprache wegen der fortgeschrittenen Zeit abgebrochen werden mußte, einem Vorschlag Greitemanns zu, die Frage der Art der in natürlichen Fetten vorkommenden Fettsäuren als Hauptthema auf die Tagesordnung der nächstjährigen Tagung der Fachgruppe für Fettchemie zu setzen.

X. Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Dr. K. Götz, Elberfeld: „Leinölschlichte und Viscoseseide.“

Aussprache:

Prof. Elöd: Die Wirkung der Sikkative auf den Trocknungsvorgang des Leinöls selbst muß in den Vordergrund gestellt werden, da die Sikkative je nach Art und Menge die Polymerisation, Gelatinierung usw. des Leinöls beeinflussen. Bei verschiedenartiger Einlagerung der Schlichte in den Querschnitt der Faser können lokale Spannungen oder Verlagerungen der Strukturelemente entstehen. Solche Erscheinungen treten bei rasch wirkenden Sikkativen stärker zum Vorschein als bei langsam wirkenden, so daß dadurch zum Teil die Sikkativwirkung ihre Erklärung finden dürfte.

Prof. Dr. E. Elöd, Dr.-Ing. W. Frey und Dipl.-Ing. H. Emmerich: „Verseifungsversuche an Acetylcellulosen“ (vorgelesen von Prof. Elöd, Karlsruhe).

Aussprache:

Prof. Elöd: 1. Zur Bemerkung von Kaufmann. Es wäre denkbar, daß unter bestimmten Bedingungen innerhalb der festen Acetylcellulose in einem günstigen Quellungszustand ein Teil der Verseifung ebenso erfolgen kann wie im vorgetragenen homogenen System.

2. Zur Bemerkung von Krüger. Bei definierten Fraktionen der Acetylcellulose ist der zeitliche Verlauf der Verseifung selbstverständlich noch regelmäßiger als bei den beispielsweise erwähnten.

Dr. H. Fikentscher und Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen a. Rh.: „Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei hochpolymeren Substanzen.“

Aussprache:

Prof. Staudinger: Die Bemerkungen von Fikentscher, daß ich zuerst Beziehungen zwischen Viscosität einer Lösung

und Molekulargewicht festgestellt hätte, möchte ich berichtigten, denn es liegen aus früherer Zeit schon vielfach Bemühungen vor, solche Beziehungen aufzufinden, so z. B. von Biltz bei Stärkelösungen, von Duclaut und Berl bei Nitrocelluloselösungen. In dem vergangenen Jahrzehnt schenkte man diesen Versuchen wenig Beachtung, da man nicht mehr annahm, daß die Stoffe hochmolekular seien, sondern daß die Kolloidteilchen dieser Naturstoffe einen micellaren Bau besäßen. Zuerst wurde diese Annahme von Karrer ausgesprochen und mehrfach darauf hingewiesen, daß die Viscosität keine Rückschlüsse auf das Molekulargewicht erlaube. Wenn die Kolloidteilchen einen micellaren Bau besitzen, wenn sie z. B. dadurch entstehen, daß Hauptvalenzketten sich zu einer Micelle zusammenlagern, können sich in der Tat keine Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht einer Lösung ergeben. Anders ist der Sachverhalt, wenn große Moleküle in der Lösung vorliegen und diese Viscosität der Lösung hervorrufen. Daß letzteres der Fall ist, konnte gerade bei synthetischen hochpolymeren Produkten nachgewiesen werden, und daraus ergeben sich Schlüsse auf die Konstitution der hochmolekularen Naturprodukte. Es ließen sich weiter bei relativ niedermolekularen synthetischen Produkten vom Molekulargewicht 1000 bis 10 000 Beziehungen zwischen Viscosität und Molekülgröße feststellen, und zwar ändert sich die spezifische Viscosität proportional dem Molekulargewicht. Es gilt also die Gleichung: $\eta_{sp} = K \cdot M$, wobei K eine für jede Substanz charakteristische Konstante darstellt. Bei der Annahme, daß diese Beziehungen auch bei hochmolekularen Stoffen wie Kautschuk gültig sind, kann man aus Viscositätsmessungen bei Kautschuklösungen das Molekulargewicht errechnen und kommt zu Werten von rund 100 000, Werte, die mit den von Wolfg. Ostwald errechneten in der Größenordnung vollständig übereinstimmen. Es sind also im Kautschuk in der Größenordnung 1000 Isoprene zu einem großen Molekül vereinigt. Durch Viscositätsbestimmungen läßt sich allerdings sehr viel schwieriger auch die Molekülgröße von löslichen Cellulosederivaten errechnen, mit dem Ergebnis, daß dort mindestens 100 Glucoseeinheiten zu einem langen Molekül verbunden sind.

K. H. Meyer, Ludwigshafen: Weder die Auffassung von Fikentscher, nach der die Kettenlänge proportional der Wurzel aus dem C-Wert, noch die von Staudinger, nach der sie dem O-Wert direkt proportional sein soll, ist theoretisch begründet. Experimentell beruhen beide Annahmen auf Extrapolationen oder sehr indirekten Beweisen. Man tut daher gut, vorläufig nur zu konstatieren, daß Kettenlänge und C-Wert symbiotisch verlaufen und die genaueren Beziehungen zwischen beiden Größen durch weitere Untersuchungen klären zu lassen. Für die praktische Verwertbarkeit der O-Werte ist die bloße Feststellung der Gleichsinnigkeit von Solvatationen und Kettenlänge ausreichend.

Prof. Dr. H. Kauffmann, Reutlingen: „Zur Kinetik der Chlorbleiche.“

Aussprache:

Prof. Kauffmann: Auf die Anfrage Münch: Selbstverständlich ist eine pH-Bestimmung der Bleichflocken sehr wichtig, es gibt aber zurzeit noch keine Methode hierfür, da sich das Oxydationspotential überlagert. Wie Clibbens und Ridge das pH ermittelt haben, ist Redner unbekannt, vermutlich auch nur wie er selbst durch Rechnung.

Berichtigungen.

Auf Seite 533 in den Berichten der Bezirksvereine, Bezirksverein Aachen, muß es heißen: „Einige pharmakologische Untersuchungsmethoden“, „Über Blutfarbstoffe“.

Seite 558, rechte Spalte, Vortrag Kroll-Pfeiffer, muß der letzte Satz der Aussprache lauten: „Dass Vorliegen phenylierter Athylene mit konjugierter Doppelbindung in den von Auwers im Schmelzfuß untersuchten Substanzen kann nach allen spektrochemischen Erfahrungen als gesichert gelten.“

Auf Seite 596, rechte Spalte, muß es unter Aussprache heißen: „Fleischhauser“ (nicht „Fleischauer“).