

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

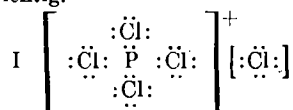
Nachträge und Berichtigungen zum Bericht über die 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M.¹⁾

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

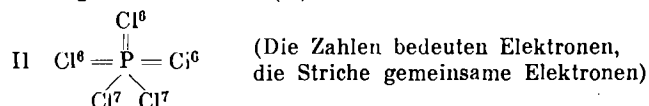
Dr. A. Bondi: „Über die Reaktionsweisen des Phosphor-
pentachlorids.“

Aussprache:

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

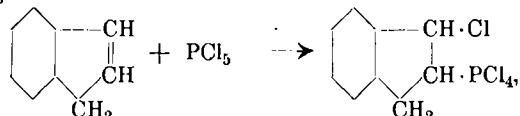


Bei der Parachorbestimmung des PCl_5 bestätigte Sugden²⁾
die Gültigkeit der Formel (II) von Prideaux



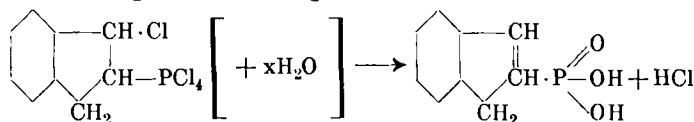
Nach Formel II nehmen zwei Chloratome eine Sonderstellung
im PCl_5 ein.

Die von Bergmann und Bondi aufgefundenene Um-
setzung:



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 identi-
fiziert worden.

Die folgende Umsetzung ist sehr unwahrscheinlich:



Die leichte Zersetzlichkeit der Orthophosphorsäureester
(P(OR)_3)³⁾ beruht allem Anschein nach nicht auf der Sonder-
stellung einer Aroxygruppe, sind doch die sym. Phosphorig-
säureester (P(OR)_2) 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 Diazo-
lierungsprodukte optisch aktiver Aminosäureester zu gering
ist, um eine Zerlegung in optisch aktive und in inaktive Be-
standteile zu gestatten, so kann doch höchstwahrscheinlich
durch eine kinetische Untersuchung entschieden werden, ob
ein Gemisch von Strukturisomeren vorliegt oder eine einheit-
liche Substanz. Die Zersetzung einer strukturell ein-
heitlichen 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 Ver-
änderung 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 Umwandbarkeit
(Pseudomerie) befinden kann, da sonst die optisch aktiven
Diazoester rasch racemisiert werden müßten, so ist zu er-

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 Zustände⁴⁾.

Dr. K. L. Wolf, Karlsruhe: „Über die elektrischen Eigen-
schaften organischer Moleküle.“

Aussprache:

Dr. A. Weißberger: p,p' -Dichlordiphenyl und p,p' -Di-
nitrodiphenyl haben keine elektrischen Momente, also ge-
streckten Bau. Benzidin hat zwar ein Moment, dieses ist aber
identisch mit dem des p -Phenylendiamins 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 Kaufflersche
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 Viskosität und Mole-
kulargewicht, die bei Hemikolloiden aufgefunden worden
sind, ohne weiteres auch auf die Eukolloide übertragen kann,
also ob Beziehungen, die bei Kohlenwasserstoffen vom Durch-
schnittsmolekulargewicht 1000 bis 10 000 gelten, ohne weiteres
auch zur Errechnung von Molekulargewichten in der Größe
von 100 000 verwandt werden dürfen, möchte ich folgendes
bemerken: Die Molekulargewichte sind, auf zweierlei Arten
von Viskositätsmessungen ausgehend, errechnet worden: ein-
mal auf dem Gebiet ganz verdünnter Lösungen, der Sol-
lösungen auf Grund der Viskositäts-Molekularkonstante und
dann auf Grund der Viskositäts-Konzentrationskonstante im
Gebiet der Gellösungen. Diese Molekulargewichte stimmen
bei Kautschuk und Balata sehr gut mit den von Wolfgang
Ostwald auf Grund der Casparischen Messungen er-
rechneten überein, so daß diese Übereinstimmung dafür Ge-
währ gibt, daß diese Molekulargewichte in der Größenordnung
richtig sind.

2. Zur Anfrage, ob die Viskosität von Polystyrollösungen
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 Viskosität er-
folgt. Die Untersuchungen sind schon vor einiger Zeit
publiziert⁵⁾.

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 Ge-
nauigkeit arbeiten, z. B. bei Molekülen vom Molekulargewicht
bis höchstens 10 000, wo die Endgruppen $\frac{1}{2}$ bis 1% des Ge-
samtgewichts ausmachen können; bei sehr großen Molekülen
vom Molekulargewicht 50 000 bis 100 000, 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. Mole-
kulargewichtsbestimmungen 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⁾ Heft 25 dieser Zeitschrift.

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

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

⁴⁾ Vgl. A. Sippel, diese Ztschr. 42, 849 u. folg. [1929].

⁵⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2909 [1929].

stimmung der beiden Ergebnisse befestigte gerade die Anschauung, daß sehr große Moleküle vorliegen, also daß sehr zahlreiche Einzelmoleküle 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. Götze, Elberfeld: „Leinölschlichte und Viscoseide.“

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“ (vorgetragen 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 Quellungs-zustand 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 berichtigen, denn es liegen aus früherer Zeit schon vielfach Bemühungen vor, solche Beziehungen aufzufinden, so z. B. von Bilty 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 Wolff 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 symbar 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 Solvatation und Kettenlänge ausreichend.

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

Aussprache:

Prof. Kaufmann: Auf die Anfrage Münch: Selbstverständlich ist eine pH-Bestimmung der Bleichflotten 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 Äthylene 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: „Fleischhauer“ (nicht „Fleischauer“).