

15. Nachdem N. in Berlin geboren, dort studiert und promoviert hatte.
16. Wir ersetzen die Lackmusfärbung durch Methylenblaulösung.
17. Neben höherer (!) Säure wurde auch solche Temperatur mitverwandt.
18. Die Kristallbildung vollzog sich in umgekehrter Richtung.
19. Der Winkel, in dem die Wärme abfloß, wurde variiert und ergab sich, daß . . .
20. Den Tieren wurde Radioaktivität injiziert, worauf . . .
21. Unsere Vorrichtung beseitigt unbewußt jeden Dampfverlust.
22. Da sich hierbei reine Milchsäuregärung bildet . . .
23. H_2SO_4 -Füllbäder, die aus H_2SO_4 -Konzentration bis 70 % besteht.
24. Die Ausstellung der berühmten Fachfirmen gleicht einem wahren Duftkonzert von sehr ausgedehnter Klangfarbe.
25. N. besprach seine Theorie mit anschließender Diskussion, die eine Näherung der B.schen ist.

26. Das Blut erhielt erheblich säurelöslichen Phosphor (= Phosphatide).
27. Der gefundene Zucker war aber Glykuronsäure.
28. Die Höhe des Druckes vermehrte das Resultat unmerkbar (= zweifellos).
29. Geschnitten wurde der Kautschuk mit elektrischer Hitze.
30. Das Verhalten der Wolle gegen Reagenzien ist wenig konsequent.
31. Das Verfahren bietet abgesehen von den Vorteilen keine sonstigen Schwierigkeiten.
32. Der Saft wurde abfiltriert und zweimal ausgewaschen.
33. Erst nach den Schäden können wir wieder denselben mühsamen Weg beginnen, auf dem man solche giftigen Körper aus der einen Türe herausgeworfen hat; wie eine Hydra nimmt sich das Ganze aus.
34. N. glaubt, das Ei des Columbus in seinem Lufthahne gefunden zu haben. [A. 26.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Karlsruher Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 18. November 1930. Vorsitz: A. Stock.

J. v. Braun, Frankfurt: „Untersuchungen über die Konstitution der Naphthensäuren¹⁾.“

Sitzung am 2. Dezember 1930. Vorsitz: K. Bunte.

A. Stock: „Weitere Untersuchungen über Borwassersstoffe.“

Von einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung über Reaktionen des $B_4H_{10}^2$) ausgehend, berichtet Vortr. zusammenfassend über seine seit 1912 mit vielen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der Bor- und Siliciumchemie und über das dabei benutzte Hochvakuum-Verfahren, das auch sonst, bei wissenschaftlichen und technischen Arbeiten, vielfach Verwendung gefunden hat. Den Schluß bildete eine Vergleichung der Chemie des Kohlenstoffs und seiner Nachbarn im periodischen System. —

Sitzung am 16. Dezember 1930. Vorsitz: A. Stock.

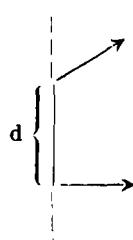
W. Kuhn: „Modellmäßige Bedeutung der optischen Aktivität.“

Während die gewöhnliche Doppelbrechung, z. B. bei Molekülen, die in einem elektrischen Felde orientiert sind, davon herrührt, daß die Schwingungen, welche zur optischen Absorption und Brechung führen, im Moleküle Auszeichnungsrichtungen besitzen, besteht das für optisch aktiv wirksame Absorptionsbanden Wesentliche darin, daß das zur Bande gehörende (mit der Frequenz der Bande schwingende) Streumoment im Molekül ausgebreitet ist und daß es dabei in verschiedenen Molekülteilen Komponenten besitzt, die windschief gegeneinander gerichtet sind. Das Optimum der optisch aktiven Wirkung würde verwirklicht

durch eine Verteilung des Streumoments, wie es durch die nebenstehende Skizze angedeutet ist.

An einem solchen Modell, wo das schwingende elektrische Dipolmoment einer gegebenen Bande in einem Molekülteil von links nach rechts, im anderen von vorn nach hinten gerichtet ist, lassen sich in einfacherster Weise Drehungsvermögen und Zirkulardichroismus (Cotton-effekt) qualitativ anschaulich und auch quantitativ erfassen. Das ganze optisch aktive Verhalten der Bande läßt sich, außer durch die Intensität, charakterisieren durch den Anisotropiefaktor, welcher von dieser Richtungsverteilung des Streumoments und nur hiervon abhängt. Er kann definiert werden als relativer Unterschied im Absorptionskoeffizienten der Bande für rechts- und linkszirkulare Licht.

Aus Messungen des Anisotropiefaktors lassen sich auch umgekehrt Schlüsse ziehen auf die Abstände d , über die das einer Bande zugehörige schwingende Moment im Molekül ausgebreitet ist. Bei sehr schwachen Banden werden diese Ab-



¹⁾ Siehe diese Ztschr. 43, 1080 [1930].

²⁾ Stock, Wiberg u. Martini, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2927 [1930].

stände groß, z. B. gleich 10 Å bei Acido-propionsäuredimethylamid, während die Abstände bei intensiven Banden kleiner gefunden werden. Aus dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit läßt sich schließen, daß die schwachen Absorptionsbanden, welche aber für die Drehung die wichtigsten sind, im Molekül stark ausgebreitet und zu einem großen Teil in der äußersten Oberfläche des Moleküls lokalisiert sind, was mit der großen Empfindlichkeit der optischen Drehung gegenüber äußeren Störungen in Einklang ist, bzw. diese Empfindlichkeit verständlich macht.

Als Anwendung dieser Vorstellungen auf die Zusammenhänge zwischen Drehung und chemischer Konstitution wird die sogenannte Vizinalregel besprochen, welche angibt, daß im allgemeinen der Drehungsbeitrag eines bestimmten Substituenten einer Verbindung durch kleine Veränderungen am Substituenten selber sehr stark, durch Veränderungen an den Nachbarsubstituenten aber nur wenig geändert wird. Der Vortrag wird in den „Naturwissenschaften“ veröffentlicht.

Sitzung am 19. Dezember 1930. Vorsitz: A. Stock.

L. Orthner, Leverkusen: 1. „Über die räumliche Anordnung der Atome im Pentaerythritmolekül³⁾.“ — 2. „Über den Mechanismus der Formaldehydkondensation.“

Die titrimetrische Verfolgung der Kondensation von Formaldehyd in alkalischem Medium gegen Fehling'sche Lösung in der Kälte und in der Wärme gestattet es, die Kondensation in einem Zeitpunkt zu unterbrechen, in welchem hauptsächlich nur Primärprodukte der Kondensation anwesend sind, während der Formaldehyd zum größten Teil verbraucht ist. Eine analytische Erfassung der Primärprodukte läßt sich durch katalytische Druckhydrierung des Kondensationsgemenges und nachfolgender Trennung des erhaltenen Polyalkoholgemisches bewerkstelligen. Auf diese Weise wurden isoliert Glykol, Glycerin, d,L-Erythrit und i-Erythrit. Es werden daher bei der Kondensation von Formaldehyd außer dem Gemisch von d,L-Fructose, d,L-Sorbose und der bereits bekannten i-Arabinoketose gebildet: d,L-Erythrose, d,L-Treose, d,L-Glycerinaldehyd bzw. Dioxyacetone und Glykolaldehyd. Man erhält folgendes Schema für den Kondensationsmechanismus des Formaldehyds: 2 Mol. Formaldehyd kondensieren sich zu Glykolaldehyd, der mit Formaldehyd zu Glycerinaldehyd sich weiter kondensiert. Der gebildete Glycerinaldehyd steht mit Dioxyacetone in einem Gleichgewicht, das ganz zugunsten von Dioxyacetone liegt. Im weiteren Verlauf der Kondensation reagieren dann zwei Moleküle Glykolaldehyd unter Bildung von Tetrosen, Pentosen bilden sich aus Glykolaldehyd und Dioxyacetone, während für die Hexosenbildung die Kondensation von zwei Molekülen Glycerinaldehyd bzw. Dioxyacetone die Ursache ist. Ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst. —

Sitzung am 27. Januar 1931. Vorsitz: A. Stock.

St. Goldschmidt: „Die Benzoylierung von Proteinen und Aminosäuren⁴⁾.“ —

³⁾ Siehe LIEBIGS Ann. 484, 131—154 [1931].

⁴⁾ Ebenda, 483, 190—216 [1931].

Sitzung am 2. Februar 1931. Vorsitz: A. Stock.

G. Grube, Stuttgart: „Neuere Ergebnisse über das physikalisch-chemische Verhalten der Legierungen.“

Für die praktische Anwendung der Legierungen ist von Bedeutung, ob sie vergütbar sind oder nicht. Die moderne Metallkunde lehrt, daß bei einer Legierung im allgemeinen eine Vergütbarkeit zu erwarten ist, wenn sie bei höherer Temperatur aus homogenen Mischkristallen besteht und beim Abkühlen dadurch heterogen wird, daß sich aus den homogenen Mischkristallen ein zweiter Bestandteil ausscheidet. Aus diesem Grunde ist es eine wichtige Aufgabe der experimentellen Forschung, bei den binären Legierungen die Grenzen der Konzentration und der Temperatur exakt festzulegen, innerhalb deren Reaktionen im festen Zustand auftreten. Es handelt sich dabei bei solchen Systemen, bei denen die Komponenten begrenzte Bildung von Mischkristallen aufweisen, um die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Konzentration der gesättigten Mischkristalle. Bei den Legierungspaaren, die in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen erstarrten, können beim Abkühlen Umwandlungen auftreten, wenn eine der Komponenten in mehreren polymorphen Formen existiert oder wenn sich aus den Mischkristallen intermetallische Verbindungen ausscheiden. Derartige Umwandlungen entziehen sich bei der thermischen Untersuchung der Legierungen häufig der Beobachtung, weil sie langsam verlaufen und von geringen Wärmetönungen begleitet sind. Dagegen lassen sie sich scharf beobachten, wenn man die Änderung des elektrischen Widerstandes und des Volumens der Legierungsproben mit steigender Temperatur bestimmt. Vortr. hat mit seinen Mitarbeitern nach diesen Methoden die Umwandlungen in den Systemen Zink-Cadmium, Magnesium-Zink, Magnesium-Cadmium und Kupfer-Gold untersucht und die Phasengrenzen festgelegt. Wenn, wie dies in den binären Legierungsreihen Magnesiuni-Cadmium und Kupfer-Gold der Fall ist, aus homogenen Mischkristallreihen beim Abkühlen sich intermetallische Verbindungen ausscheiden, die ihrerseits mit den Komponenten Mischkristalle bilden, so gibt die Bestimmung der Temperatur-Widerstandskurven der Legierungen die Möglichkeit, den Mechanismus der Umwandlungen aufzuklären und die mit der Temperatur zunehmende Störung der geordneten Verteilung der Atome im Gitter der Verbindungen quantitativ zu bestimmen. —

Sitzung am 11. Februar 1931. Vorsitz: A. Stock.

W. Schoeller, Berlin: „Neuere Arbeiten und Erkenntnisse auf dem Gebiete der Hormone.“ —

Sitzung am 24. Februar 1931. Vorsitz: A. Stock.

M. Bodenstein, Berlin: „Über Kettenreaktionen.“

Die meisten Umsetzungen, mindestens im Gasraum, vollziehen sich nicht als einfache mono-, di- oder trimolekulare Reaktionen, sondern sind Kettenreaktionen, bei denen ein erster Akt der Reaktion ein hochreaktives Zwischenprodukt oder eine energiereiche Molekel entstehen läßt, die in einem zweiten Akt wieder zum gleichen oder einem anderen Produkt analoger Art führt, so daß durch Wiederholung dieser Vorgänge eine lange Kette entsteht, die schließlich durch irgend einen Vorgang abgebrochen wird.

Die Erscheinung wurde zuerst vom Vortr. 1913 an photochemischen Vorgängen beobachtet, wobei gleichzeitig gezeigt wurde, wie solche Kettenreaktionen berechnet werden können. In der Folge haben sich auch außerordentlich viele Dunkelreaktionen als Kettenreaktionen beschreiben lassen; der die Ketten abbrechende Vorgang hat die Erscheinung der negativen Katalyse verständlich gemacht, auch bei gewissen technischen Vorgängen, z. B. bei der Wirkung der „Klopfen“ im Benzinmotor, wo die zu heftig werdende Verbrennung gemildert wird durch Zusätze kleiner Mengen von Bleitetraäthyl oder Eisencarbonyl. Für diese Verbrennungsvorgänge gibt Vortr. auf Grund eigener Messungen an der Oxydation des Acetaldehyds und fremder an der Oxydation von Acetylen, Äthylen u. a. eine Reaktionsfolge an, welche die ruhige Verbrennung gut darstellt und zu dem Schluß führt, daß beim Übergang zu heftiger Reaktion wahrscheinlich an Stelle der Zwischenstoffe dieser ruhigen Verbrennung die von Bonhoeffer und Haber spektroskopisch identifizierten Radikale (H, OH, CH, C-C usw.) treten. Diese Zweiteilung des Verbrennungsvorganges läßt verstehen, warum gesättigte Kohlenwasserstoffe klopfen, ungesättigte nicht.

⁵⁾ Siehe diese Ztschr. 44, 188 [1931].

Chemische Gesellschaft

an der Universität Münster i. W., Wintersemester 1930/31.

Sitzung, 11. Dezember 1930.

Prof. E. Zintl, Freiburg i. Br.: „Über intermetallische Verbindungen.“

Im Anschluß an Versuche von C. A. Kraus, F. W. Bergstrom u. a. wurde metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak mit Elementen zur Reaktion gebracht, die in den großen Perioden des Systems 1—7 Stellen vor den Edelgasen stehen. Die Umsetzungen ließen sich nach Art von Titrationen ausführen; Verbindungen wurden durch Potentialmessung nachgewiesen.

Salzartige Komplexverbindungen vom Typus der Polyhalogenide und Polysulfide („polyanionige Salze“) bilden mit Alkalimetallen in Ammoniak jene Elemente der großen Perioden, die 1—4 Stellen vor den Edelgasen stehen (die entsprechend der Panethschen Regel flüchtige Hydride liefern). Elemente, die 5—7 Stellen vor den Edelgasen ihren Platz haben, bilden unter gleichen Umständen unlösliche Metallphasen mit Atomgittern.

Die polyanionigen Salze, wie z. B. Natriumenneaplumbid Na_4Pb_9 , sind mit intensiver Farbe in Ammoniak löslich und leiten rein elektrolytisch, wobei sich das edlere Metall anodisch abscheidet. Die Lösungen stellen Ammonosole dar mit ultramikroskopisch nachweisbaren, negativ geladenen Teilchen, die aus Aggregaten der Polyanionen (z. B. Pb_9^{4-}) bestehen.

Polyplumbide, Polystannide, Polywismutide und Polyantimonide existieren in fester Form als amorphe Ammine. Beim Abbau der Ammine hinterbleiben Metallphasen mit Atomgittern, in denen also die Atome der edleren Komponente nicht mehr zu komplexen Baugruppen vereinigt sind wie in den salzartigen Amminen. Natriumenneaplumbidammine liefern bei Entfernung des Ammoniaks die kubische β -Phase des Systems Natrium-Blei, die einen Mischkristall der nicht existierenden „Verbindung“ NaPb_3 mit Natrium darstellt. Der Übergang der Komplexstruktur des Ammins in das Atomgitter der β -Phase beruht in der Aufspaltung des komplexen Anions durch die Polarisationswirkung der ammoniakfreien Natriumionen („Kontrapolarisation“ nach V. M. Goldschmidt). Nimmt die elektrische Asymmetrie der Partikel in der Reihe Salz-Metall ab, so verschwinden Inseln gleichartiger Atome im Gitter.

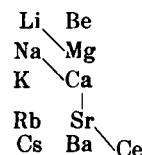
Die röntgenographische Untersuchung von Legierungen unedler Metalle ergab strukturelle Analogien, die nicht wie bei Legierungen von Cu, Ag, Au (Hume-Rothery, Westgren und Phragmen) an ein bestimmtes Verhältnis Valenzelektronen : Atome gebunden sind.

Beispiele:

LiAg , MgAg , NaTl , CaTl , SrTl	Raumzentrierte Gittertypen
NaPb_3 , CaPb_3 , SrPb_3 , CePb_3 , CaTl_3 , CaSn_3	
Li_2Pb , Mg_2Pb , Mg_2Sn	Fluorittypen

Wie das Beispiel LiAg zeigt (Valenzelektronen : Atome = 2 : 2 statt 3 : 2 nach Hume-Rothery für CsCl -Struktur), gilt das Gesetz von Hume-Rothery, Westgren und Phragmen auch für Silberlegierungen mit unedlen Komponenten nicht mehr, wenn also eine beträchtliche Asymmetrie der Ladungsverteilung zwischen den ungleichartigen Atomen im Gitter anzunehmen ist.

Nach den bisherigen Ergebnissen sind die in strukturell analogen Phasen einander vertretenden unedlen Metalle im periodischen System charakteristisch angeordnet:



Ob dies lediglich auf ähnliche Atomingröße zurückgeführt werden kann, soll durch weitere in Gang befindliche Untersuchungen geklärt werden.

In den Legierungen unedler Metalle ist der Abstand ungleichartiger Atome stets beträchtlich kleiner als die Summe der Atomradien. Die Kontraktion ist als Folge der gegen-