

Die genannten Verfasser sind aber nicht die ersten, denen eine Kombination von Chromsalzen mit anderen Salzen gelungen ist, denn die Herstellerin von Fluralsil verfügt bereits seit mehreren Jahren über ein derartiges Verfahren. Recht bedenklich stimmt allein schon der Gehalt des Salzgemisches Thanalith U an Arsenverbindungen. Es kann nicht bestritten werden, daß den Arsensalzen eine hohe fungizide und auch insektizide Kraft innewohnt, aber bekanntlich schließt die schon bei geringen Arsenmengen vorhandene außerordentlich hohe Vergiftungsgefahr jegliche Verwendung von derartigen Imprägnierstoffen bzw. damit behandelter Hölzer aus.

Den Ausführungen der Verfasser ist besonders noch zu entnehmen, daß das erstrebte Ziel, d. h. eine starke Fixierung der Imprägnierstoffe an die Holzfasern zu erreichen, durch einen Zusatz von Chromverbindungen angestrebt werden soll. Dieses bedeutet aber nichts Neues mehr, denn auch Dr. Engels<sup>2)</sup>, Berlin, hat bereits nachgewiesen, daß durch den Zusatz von Chromverbindungen dieser Erfolg gegeben ist, was aus der a. a. O. mitgeteilten Zahlentafel 4 einwandfrei zu entnehmen ist. Die Zahlentafel ergibt, daß selbst Imprägnierstoffe, wie Dinitrophenol, die von sich aus schon von der Holzfasern stark fixiert werden, durch den Zusatz von Chromsalzen noch stärker an die Holzfasern gebunden werden. Auch danach bringt das von den Verfassern beschriebene Imprägniermittel nichts Neues mehr, sondern stützt sich nur auf längst bekannte Tatsachen.

### Erwiderung.

Von Dr. Pflug,

Laboratorium für Holzkonservierung (Rütgerswerke A.-G.).

1. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, im Fluralsil, wie es von den Brander Farbwerken vertrieben wird, außer Zinksilicofluorid  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  noch andere fungizid wirkende oder sonstige Zusätze zu entdecken. Die Behauptung von Abel, daß derartige Zusätze doch vorhanden sind, wird auch von Engels in Heft 17 der Chemisch-technischen Rundschau (1931) in sehr scharfer Form aufgestellt. In demselben Aufsatz findet sich aber auch die einwandfreie Widerlegung dieser Behauptung durch Engels selbst: Auf Seite 384 der genannten Zeitschrift stellt Engels eine nach seiner eigenen Angabe „genau“ 2%ige Lösung von Fluralsil her. Nach der von ihm selbst vorgenommenen Analyse sind in 1000 cm<sup>3</sup> dieser Lösung 20,0000 g  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  enthalten.

2. Bei Tränkung von Holz mit wasserlöslichen Salzen arbeitet man zweifellos am besten nach dem Volltränkungs-

<sup>2)</sup> „Die Holztränkung im Bergbau“, Glückauf 1928, 1473.

verfahren und regelt die gewünschte Aufnahme an Salz durch entsprechende Bemessung der Konzentration der wäßrigen Salzlösung. Es ist daher unnötig, hierzu ein Sparverfahren zu verwenden, wie es bei der Teeröltränkung, d. h. bei Imprägnierung mit einem Stoff, der eben nicht beliebig verdünnt werden kann, zumeist geschehen muß. Eine Spartränkung mit einer wäßrigen Salzlösung bedingt zwar eine weniger starke Anfüllung des Holzes mit Wasser; ihr stehen aber die größere Kompliziertheit des Tränkverfahrens und die im Vergleich zur Volltränkung schlechtere Verteilung des Salzes im Holz als große Nachteile gegenüber.

3. Das von Engels und Abel mitgeteilte Ergebnis des Auslaageversuchs von Fluralsil aus Sägemehl bleibt uns unverständlich. Unsere eigene Nachprüfung unter Verwendung von Sägemehl aus Kiefernspiltholz ergab bei der Kaltauslaugung schon einen Auslaageverlust von 89,7% des vom Sägemehl aufgenommenen Fluralsils. Auf die Heißauslaugung konnte daraufhin verzichtet werden. Es ließ sich weder eine Speicherung des Fluralsils durch das Holz noch eine Fixierung an die Fasern nachweisen.

4. Die Verwendung von Salzgemischen, welche Chromsalze in Kombination mit anderen fungiziden Salzen enthalten, ist der Grubenholzimprägnierung G. m. b. H. schon im Jahre 1913 geschützt worden.

Durch den von Abel zitierten Versuch von Engels wird nur gezeigt, daß ein Gemisch von Dinitrophenol und Natriumbichromat der Auslaugung länger widersteht als Dinitrophenol allein. Der Zusatz des vom Holz sehr stark gebundenen Bichromats allein kann hierbei schon genügt haben, um den Pilzbefall des getränkten Holzes erst nach längerer Auslaugung zu ermöglichen. Es ist aber unklar, wie man aus diesem Versuch den Schluß ziehen kann, daß Dinitrophenol durch Zusatz von Bichromat schwerer auslaugbar geworden ist, und es ist vollends unklar, wie Abel zwischen diesem Versuch von Engels und unseren Arbeiten über die Schwerauslaugbarkeit von Thanalith U einen Zusammenhang konstruieren will.

5. Das Urteil von Abel, wonach arsenhaltige Holzimprägniersalze von jeglicher praktischen Verwendung auszuschließen sind, entbehrt völlig der Berechtigung. Es ist zwar klar, daß man derartiges Holz nicht zum Bau von Wohnräumen benutzt; dagegen stehen der Verwendung solcher Hölzer im Freien keine Bedenken im Wege. Es sei hier auf die Arbeiten von Falck (Hausschwammforschungen, Heft 8, S. 34 [1927]) verwiesen, der gerade den Arsensalzen große Bedeutung für die Holzkonservierung zuspricht.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Hamburg, 23. bis 25. Oktober 1931.

Vorsitzender: Rabe, Hamburg.

A. Windaus, Göttingen: „*Untersuchungen über das antirachitische Vitamin*<sup>1)</sup>“.

Vorsitzender: W. Schoeller, Berlin.

A. Butenandt, Göttingen: „*Über chemische Untersuchungen der Sexualhormone*<sup>2)</sup>“.

Aussprache zu Vortrag 1 und 2: 1. Schoeller, Windaus; 2. Schoeller.

Windaus, Göttingen: Die Isomerie zwischen Ergosterin und Vitamin D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> beruht wahrscheinlich darauf, daß bei der Bestrahlung eine sterische Umlagerung des Ergosterins erfolgt, die zu einem Molekül führt, das mehr Raum beansprucht als das Ergosterin. —

W. Langenbeck, Münster i. W.: „*Fermentproblem und organische Katalyse*<sup>3)</sup>“.

Aussprache. Albers, Hamburg: Im Hamburger Institut wurde als Modellfall einer enzymatischen Katalyse ein aufbauender Vorgang, die asymmetrische Synthese optisch aktiver Cyanhydrine unter dem katalytischen Einfluß sehr ge-

ringer Mengen von Alkaloiden der Chininreihe untersucht. Der Mechanismus dieser Reaktion, die nach der dritten Ordnung verläuft, konnte aufgeklärt werden. Die gleichzeitige Untersuchung der „natürlichen“ asymmetrischen Cyanhydrinsynthese mit Hilfe des Emulsins zeigte jedoch, daß dem enzymatischen Vorgang ein anderer, definierbarer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt, der den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion folgt. Direkte Rückschlüsse vom Mechanismus des Modellvorgangs auf den des Fermentvorgangs können nicht gezogen werden. —

W. Geilmann, Hannover: „*Zur Kenntnis des Nontronits*“.

Nontronit ist ein gelbgrün bis leuchtend grasgrün gefärbtes, wasserhaltiges Ferrisilicat der allgemeinen Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit untergeordnetem Gehalt an CaO, MgO, FeO und MnO. Diese zweiwertigen Elemente sind durch verdünnte Säuren leicht herauslösbar und sowohl untereinander als auch gegen Alkalien austauschbar. Wie durch systematische Abbaueversuche an Andreasberger Nontroniten gezeigt werden konnte, sind von den etwa 5 Mol. Wasser 4 Mol. zeolithisch gebunden, während 1 Mol. in festerer Bindung vorliegt und erst beim Erhitzen auf 300 bis 350° unter Zerfall des Moleküls entweicht. — Durch Aufnahme von Debye-Scherrer-Diagrammen an erhitzten Nontroniten, ausgeführt von K. Meisel, wurde festgestellt, daß Änderungen in den Bildern bei 400°, 750° und 900° auftraten, und daß oberhalb von 1100° das Diagramm des reinen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erscheint. — Eine von W. Klemm ausgeführte magnetische Untersuchung lehrte, daß beim reinen Nontronit neben dem Paramagnetismus eine geringe ferromagnetische Komponente vorhanden war. Die Suszeptibilität ist größer als

<sup>1)</sup> Vgl. LIEBIGS Ann. 489, 252 [1931].

<sup>2)</sup> Erschienen in Ztschr. angew. Chem. 44, 905 [1931].

<sup>3)</sup> Vgl. Seite 97 dieses Heftes.

beim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aber etwas kleiner, als den meisten normalen Ferri-salzen entspricht, sie sinkt beim Erhitzen auf  $400^\circ$  etwas, um dann schnell zu steigen. Zwischen  $900^\circ$  und  $950^\circ$  tritt ein Maximum mit mehr als dem 100fachen des Anfangswertes auf, dem ein schneller Abfall folgt. Auf  $1100^\circ$  erhitzte Präparate zeigen den Magnetismus von reinem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . —

Nontronit ist aufzufassen als eine komplexe Ferriokieselsäure der Formel  $[\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2]_n \text{H}_2$ , die etwa 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in zeolithischer Bindung enthält, und bei der ein Teil des Wasserstoffs durch die zweiwertigen Elemente ersetzbar ist. Beim Erhitzen tritt zwischen  $300^\circ$  und  $400^\circ$  unter Wasserabspaltung Zerfall ein. Nach Bildung verschiedener röntgenographisch und magnetisch feststellbarer Zwischenprodukte tritt oberhalb von  $1100^\circ$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Gemisch mit  $\text{SiO}_2$  auf. —

Aussprache. Klemm, Hannover: Die Tatsache, daß beim Zerfall des Nontronits bei  $900^\circ$  ein Maximum des Magnetismus auftritt, könnte vielleicht damit zusammenhängen, daß die entstehenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Moleküle von den Gitternachbarn an ihrer Vereinigung gehindert werden und so eine besonders große Oberfläche besitzen. Auf die Abhängigkeit des Magnetismus von der Größe der Oberfläche glauben wir auch auf Grund anderer Erfahrungen schließen zu können. —

W. Biltz, Hannover: Es wird auf die Wesensverwandtschaft des Nontronits (der „Ferriokieselsäure“ zugehörig) und des Tons (der „Aluminokieselsäure“ zugehörig) hingewiesen. —

Rose, Hamburg: Den chemischen und physikalisch-chemischen Ausführungen seien einige lagerstättenkundliche Bemerkungen hinzugefügt, die einiges Licht auf die Entstehung des Nontronits werfen. Er wurde am Knöchel östlich von St. Andreasberg in einer eingesunkenen Scholle aufgefunden, welche einen nach Nordwesten überkippten Sattel darstellt, der aus Koblenzquarzit im Kern und aus Tonschiefern und Mergelschiefern mit eingelagerten Kalklinsen auf den Flanken aufgebaut wird. Da, wo die Gesteine dem unteren Mitteldevon angehören, beobachtet man Einlagerungen von Ergußgesteinen, wie Diabase und Keratophyre mit ihren Tuffen, den Porphyroiden. Alle erwähnten Gesteine wurden von der Kontaktmetamorphose ergriffen, welche die heißen Dämpfe und die hohe Temperatur der um die Wende des Oberkarbons und Unterrotliegenden bei der varistischen Faltung eingedrungenen, später als Brockenmassiv erstarrten Magmamassen hervorriefen. Die Mineralneubildungen in den Sedimentgesteinen sind noch in etwa 1,2 km Entfernung vom Brockengranit festzustellen und befinden sich auch im Bezirk der Grube „Roter Bär“, namentlich in den Mergelschiefern und Kalklinsenebenen. In den Tonschiefern beobachtet man Hornblendenneubildungen, Ausbleichungen und Sericitisierungen. In den marmorisierten Kalken kommen ebenfalls Hornblendenneubildungen in Verbindung mit Wollastonit vor. Eingedrungene Eisenchloriddämpfe haben in den Kalken und Mergeln die Bildung von Andradit, Borsäuredämpfe die Bildung von Axinit und solche von Flußsäure die Bildung von Flußspat herbeigeführt. Die Zufuhr von Chlor und Fluorverbindungen des Eisens, Zinks und Bleies zusammen mit Schwefelwasserstoff bewirkte die Niederschlagung von Magnetkies, Zinkblende und Bleiglanz in den wie ein Absorptionsgefäß wirkenden kalkigen Schichten. In ihnen ist durch Kalizufuhr Orthoklas und durch Zufuhr von Siliciumverbindungen und Wasserdampf Opal entstanden. In diesem Stadium der Metamorphose ist auch die bei anderen Vorkommen beobachtete Umwandlung der feinen Hornblendenädelchen in Nontronit erfolgt, worauf Dünnschliffuntersuchungen hinweisen. Teils durch aufsteigende schwach alkalische, teils durch nach unten sinkende saure Lösungen, welche durch Oxydation der in den Kalken gebildeten Sulfide entstanden sind, ist der Nontronit in Brauneisenerz und einen dunklen Quarz, Sericit, Andradit, Graphit und Pyrolusit enthaltenden Mulm übergeführt.

Brauneisen und Eisenmulm sind sowohl im Eigenlöhnerbergbau als auch von der Ilseder Hütte abgebaut. —

H. Ulich, Rostock, E. Hertel, Bonn, und W. Nespi-tal, Rostock: „Dipolmomente und Konstitution von Molekülverbindungen des  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$ .“ (Vorgetragen von H. Ulich.)

Die Untersuchung bildet die Fortsetzung der Arbeiten über Al-, B- und Be-Verbindungen, über die in Ztschr. angew.

Chem. 44, 750 [1931], berichtet wurde. Im freien Zustand haben  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  kein Moment, wie sich aus Messungen in Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen ergibt (das kleine Moment, das  $\text{SnCl}_4$  in Benzol zeigt, dürfte durch partielle Bildung einer  $\text{SnCl}_4$ -Benzol-Komplexverbindung zu erklären sein). Die untersuchten Verbindungen, die in kristallisiertem Zustand hergestellt und durch Analyse kontrolliert wurden, hatten die Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{X}$  (X = Äther, Aceton, Acetophenon, Propionitril, Benzonitril) und  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{X}$  bzw.  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{X}$  (X = Benzophenon, Propionitril, Benzonitril, Nitrobenzol). Die  $\text{TiCl}_4$ -Verbindungen, mit Ausnahme der Nitrobenzolverbindung, wurden sowohl in der Zusammensetzung  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{X}$  wie  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{X}$  erhalten. Die Substanzen wurden sämtlich in benzolischer Lösung untersucht. — Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß einige der Substanzen in sehr verdünnten Lösungen vollständig zerfallen. Im übrigen sind in den Lösungen teils Komplexe mit der Koordinationszahl 5, teils solche mit der Koordinationszahl 6 vorhanden ( $\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{X}$  und  $\text{MeCl}_4 \cdot \text{X}$ ). Und zwar scheinen die Ketonverbindungen besonders zur Koordinationszahl 6 zu neigen, die übrigen mehr zur KZ 5. Die Dipolmomente der Komplexe mit KZ 5 liegen zwischen 3,5 und 6,5, die der Komplexe mit KZ 6 wahrscheinlich bei 8 (in  $10^{-18}$  e.-s. E.). Die Komplexe besitzen also eine stark unsymmetrische Struktur, und zwar vermutlich die einer trigonalen Bipyramide im Falle der KZ 5, die eines Oktaeders mit benachbarter Lage der beiden X-Molekeln im Falle der KZ 6. Das Moment, das die  $\text{MeCl}_4$ -Gruppen in den Komplexmolekülen besitzen (etwa 2,5 im Falle der Verbindungen mit KZ 5), zeigt, daß sich  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  stärker vom Grenzfall reiner Ionenbindung entfernen als die Be- und Al-Halogenide, aber weniger als die C—Cl-Bindung.

Aussprache. Fricke, Greifswald: Die Koordinationszahl 5 ist meines Wissens bisher in einigermaßen stabilen Komplexverbindungen noch nicht gefaßt worden. Es wäre denkbar, daß bei den erwähnten Verbindungen die Koordinationszahl 4 vorliegt, und der Addend nur locker gebunden in äußerer Sphäre sitzt. Wenn sehr starke Dissoziation vorliegt, wäre das durchaus denkbar, da z. B. beim  $\text{BeCl}_2$  u. U. auch organische Addenden in zweiter Sphäre gebunden werden. —

Remy, Hamburg: Es liegt kein Grund vor, die Koordinationszahl 5 als unwahrscheinlich zu bezeichnen. Die theoretischen Überlegungen, auf denen die Leugnung der Existenzfähigkeit von Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 basiert, enthalten Voraussetzungen, die nicht zuzutreffen brauchen. Z. B. gelangt man zu dem Ergebnis, daß allgemein bei der Anlagerung von 6 Liganden an ein Zentralatom mehr Energie frei wird als bei der Anlagerung von 5 Liganden zwar dann, wenn man voraussetzt, daß die 5 Liganden ein ebenes Fünfeck bilden müssen, aber nicht, wenn man annimmt, daß sie auch eine Bipyramide bilden können. —

Hertel, Bonn: Die Tatsache, daß bisher Stereoisomere bei den Molekülverbindungen des  $\text{SnCl}_4$  mit 2 Liganden nicht gefunden worden sind, findet durch unsere Untersuchungen eine Erklärung dadurch, daß durch die Anlagerung eines Liganden das  $\text{SnCl}_4$  bereits selbst zum Dipol geworden ist, der den zweiten Liganden nur in derselben Richtung anzieht wie den ersten, so daß die Bildung von trans-Formen unmöglich wird. —

Wizinger, Bonn: Aus farbtheoretischen Gründen war schon im Jahre 1926 abgeleitet worden, daß die Anlagerungsprodukte von  $\text{SnCl}_4$  usw. an Ketone starke Dipole sein müßten, weil sonst die Halochromieerscheinungen dieser Verbindungen nicht erklärbar wären. Durch die vorgetragenen Versuche ist diese Annahme nun einwandfrei bewiesen. —

Klemm, Hannover: 1. Die Tatsache, daß ein großer Teil der Additionsverbindungen der Tetrahalogenide in Lösungen zerfällt, während die entsprechenden Derivate des  $\text{AlBr}_3$  nicht dissoziieren, entspricht der kürzlich hervorgehobenen Regel, daß die Beständigkeit von Additionsverbindungen bei Molekül-gittern von den Di- zu den Tetrahalogeniden abfällt; der Grund ist offenbar der, daß das Zentralion bzw. -atom der Tetrahalogenide so weitgehend von den Anionen umhüllt ist, daß das Heranbringen weiterer Liganden nur sehr schwer möglich ist. — 2. Bei der Berechnung der „Polaritätsgrade“ scheint mir bedenklich, daß bei der Rechnung das in den Dipolmolekülen induzierte Moment nicht berücksichtigt ist. —

Hückel, Greifswald, fragt, wie der Gegensatz zu den Angaben von E. Bergmann zu erklären ist, der ein Moment für  $\text{SnCl}_4$  als sicher nachgewiesen hält. —

Ulich, Rostock: Die bekannten Betrachtungen, die dahin führen, daß die KZ 5 aus energetischen und räumlichen Gründen unmöglich sei, treffen nur für Verbindungen des Typus  $\text{AB}_2$  zu, nicht aber im Falle verschiedenartiger Liganden wie hier (Typus  $\text{AB}_4\text{C}$ ). — Daß Bergmann und Engel in einigen Fällen Dipolmomente fanden, wo nach Ansicht der Vortragenden das Dipolmoment 0 ist, dürfte hauptsächlich an der Nichtberücksichtigung der sog. Atompolarisation  $P_a$  liegen. Weitere Untersuchungen zur Klarstellung dieser Frage sind im Gange. — Bei der Bestimmung der Momente, die den Halogenidresten in den Komplexmolekeln zukommen, besteht zurzeit leider keine rationelle Möglichkeit, das in den angelagerten Molekeln induzierte Moment in Rechnung zu setzen. Dies hat zur Folge, daß die Momente der Halogenidgruppen zu groß erscheinen, und zwar im allgemeinen um so mehr, je polarer diese an sich schon sind. An der Reihenfolge der Polaritätsquotienten kann somit durch diese Vernachlässigung schwerlich etwas geändert werden.

Vorsitzender: W. Biltz, Hannover.

G. Jander, Göttingen: „Über Kieselsäuren und Siliciumdioxidhydrat in alkalischen und sauren wäßrigen Lösungen“.

Aussprache. Fricke, Greifswald: Die Untersuchungen von Jander sind vor allem deshalb interessant, weil sie uns der Frage näherbringen: Was sind die Oxydhydratgele vor der Fällung? Nun untersucht aber Jander Gleichgewichtszustände in Lösung. Bei den Fällungen besteht aber nicht Zeit genug für eine vorherige Einstellung dieser Gleichgewichte. Vielleicht könnte man hier mit sofort ausgeführten Absorptionsmessungen weiterkommen. —

Thießen, Göttingen, fragt an, ob aus den Versuchen von Jander Rückschlüsse auf die Formel der Monokieselsäure gezogen werden könnten. Aus der Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  und der Zersetzung von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  durch überschüssige Säure entstehen nach Jander identische Monokieselsäuren. Da aus  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sehr wahrscheinlich keine Orthokieselsäure entsteht und da die genannten, verschieden dargestellten Monokieselsäuren identisch sind, sollte man auf das Vorliegen von  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (Metokieselsäure) in den Monokieselsäurelösungen schließen. — Jander, Göttingen. —

R. Juza und W. Biltz: „Über den thermischen Abbau des Pyrits.“ (Vorgetr. von R. Juza.)

Vortr. beschreibt zunächst kurz eine Apparatur für die tensimetrische Analyse von Sulfiden und Phosphiden und gibt einen Überblick über die Resultate, die damit erzielt worden sind. In dem System  $\text{Fe/S}$  ist zwischen dem Pyrit und dem  $\text{FeS}$ , dem Troilit, das Mischkristallgebiet des Magnetkieses<sup>\*)</sup> eingeschaltet. Zur Beurteilung der verschiedenen, im festen Zustand auftretenden Phasen dienen der tensimetrische Abbau, Debye-Aufnahmen, magnetische und Dichtemessungen. Die tensimetrische Analyse zeigt, daß zwischen Pyrit und der Konzentration  $\text{FeS}_{1.18}$ <sup>\*)</sup> ein Zweiphasensystem vorliegt; bei weiterem Abbau, der sich bis zum  $\text{FeS}$  durchführen läßt, tritt nur noch eine Phase auf. In den Debye-Aufnahmen kann übereinstimmend einerseits das Nebeneinander von Pyrit- und Troilitgitter festgestellt werden, während in dem Lösungsgebiet nur Troilitgitter auftritt. Der Magnetismus der Präparate verhält sich in dem Zweiphasengebiet additiv, d. h. er steigt proportional der Menge des vorhandenen Magnetkieses an; im Mischkristallgebiet ist er nicht additiv, sondern fällt sehr rasch ab. Es scheinen nur die Mischkristalle eines sehr engen Konzentrationsgebietes ferromagnetisch zu sein. Die Molekularvolumina steigen sowohl im Zweiphasensystem als auch im Einphasensystem mit steigendem Schwefelgehalt der Präparate linear an. Während aber im Zweiphasensystem, also bei der Bildung des  $\text{FeS}_2$ , der Schwefel mit etwa dem dritten Teile seines Nullpunktsvolumens gebunden wird, geht der Schwefel bei seiner Lösung im Troilit, also bei der Bildung des Magnetkieses, mit seinem ganzen Nullpunktsvolumen ein. Es

kommt also der verschiedene Bindungscharakter auch im Verlauf der Molekularvolumina zum Ausdruck. —

Schenck, Münster: „Über die Aktivierung von Oxyden durch Zusätze“.

Aussprache. Fricke, Greifswald: Es kommt also für die Erhöhung der Aktivität bei diesen Versuchen darauf an, daß man dem Reduktionsprodukt die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen oder eine Verbindung mit einem anderen Oxyd darbietet. — Schenck, Münster. —

W. Biltz, Hannover: Der Sauerstoffdissoziationsdruck ist durch den thermochemischen Unterschied von Ausgangsstoff und Produkt bestimmt. Man erhöht den Unterschied durch exotherme Bindung des Produktes, wie Schenck das durch Zusatz bindungsfähiger Fremdstoffe erzielte. Man kann den Unterschied auch durch endotherme Bindung des Ausgangsstoffes vergrößern. Die letztere würde eine schematische Deutung des  $\text{CeO}_2/\text{ThO}_2$ -Effektes ermöglichen. Es bleibt natürlich die Frage, ob das Schema der Wirklichkeit entspricht. —

P. A. Thießen, Göttingen (nach Versuchen gemeinsam mit L. v. Hamo): „Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper“.

Vorsitzender: Hückel, Greifswald.

A. Skita und W. Faust, Hannover (vorgetragen von A. Skita): „Über die Reaktionsgleichgewichte der stereomeren Methylcyclohexanole, ein Beitrag zur Herstellung raumisomerer Cyclohexane“.

Aussprache. Hückel, Greifswald: Die Reinigung stereoisomerer Alkohole gelingt oft nicht über ein einziges Derivat, sondern muß oft über mehrere erfolgen. So kann z. B. bei der Verseifung von Nitrobenzoaten in alkalischer Lösung der entstehende Alkohol als Reduktionsmittel dienen, der die Nitrogruppe zur Azoxy- bzw. Azogruppe reduzieren kann; das Verseifungsprodukt enthält dann Keton und muß nochmals über Phthalat oder Succinat gereinigt werden. — Die Entstehung der stabileren Formen bei langsamer Hydrierung kann man so verstehen, daß Umstände, welche die Verweilzeit der Stoffe am Katalysator erhöhen, also die Hydrierungsgeschwindigkeit herabsetzen, es gleichzeitig ermöglichen, daß sich labile Formen über Ketone in stabile umlagern. —

Windaus, Göttingen, fragt, ob nicht durch Schütteln mit Platin energiereichere Isomere in energieärmere verwandelt werden. Es wird erinnert an die Arbeit von Friedrich Richter über den Übergang von  $\beta$ -Pinen in  $\alpha$ -Pinen. —

Skita, Hannover: Als Beitrag zu der wichtigen Frage, warum bei langer Hydrierungsdauer mehr von der energieärmeren (trans-)Form gebildet wird als bei kurzer, kann mitgeteilt werden, daß frisch bereiteter — also aktivster — Katalysator, der am raschesten wirkt, die Bildung der energiereichen (cis-)Form wesentlich mehr begünstigt als gealterter Katalysator, wobei noch zu bemerken ist, daß das Altern des Katalysators sehr rasch und schon während der Hydrierung eintritt. —

E. Wedekind, Hann.-Münden, berichtet über eine in seinem Laboratorium von Herrn Karl Tettweiler ausgeführte Untersuchung: „Über die Konstitution des Artemisins.“

Seit der Auffindung des Artemisins als Nebenbitterstoff bei der technischen Herstellung von Santonin (Merck 1894) haben verschiedene Untersuchungen lediglich dazu geführt, dasselbe als ein Oxysantonin vorläufig zu charakterisieren. Namentlich ist die Stellung der vermuteten OH-Gruppe unsicher geblieben. — Bei der Dehydrierung des Hexahydro-artemisins erhält man nun 1-Methyl-7-äthyl-naphthalin, identisch mit dem aus Hexahydro- bzw. Desoxy-tetrahydro-santonin erhältlichen Kohlenwasserstoff. Die Lage der Doppelbindungen im Artemisin entspricht derjenigen beim Santonin; so läßt sich u. a. die Tetrahydroverbindung mit Caroscher Säure ebenfalls in ein Dilacton umwandeln. Die Hydroxylgruppe, welche nicht ohne weiteres acetylier- bzw. benzoylierbar ist, hat tertiären Charakter. Zur Entscheidung über die Stellung der Hydroxylgruppe, bei welcher die  $\gamma$ -Stellung zur Carbonylgruppe des Lactonringes von vornherein ausschalten mußte, führte die

<sup>\*)</sup> Erschienen in Ztschr. anorgan. allg. Chem., Bd. 201, 361 [1931].

<sup>\*)</sup> auf der schwefelarmen Seite.

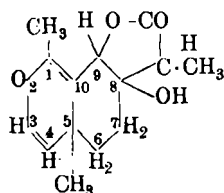
<sup>\*)</sup> (629°).

<sup>7)</sup> Erscheint demnächst in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

<sup>\*)</sup> Erschienen in Ztschr. Physik 71, 442 [1931].

<sup>\*)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2878 [1931].

Verkochung mit 10%iger Natronlauge. Hierbei entstand eine Diketo-monocarbonsäure,  $C_{15}H_{16}O_4$  (Artemionsäure), welche kein Hydroxyl mehr enthält. Ihre Bildung ist nur verständlich, wenn die Hydroxylgruppe sich in  $\beta$ -Stellung zum Carbonyl des Lactonringes befindet: intermediär muß eine labile  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxy-säure entstehen, die durch Wasserabspaltung in die  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigte  $\gamma$ -Oxysäure übergeht, die sich schließlich in die  $\gamma$ -Ketonsäure (Artemionsäure) umlagert. In dieser Säure sind die beiden Doppelbindungen des Artemisins noch unverändert enthalten. Beim Hydrieren erhält man eine Tetrahydro-artemionsäure, welche sich mittels heißer Natronlauge auch aus Tetrahydro-artemisin bildet. Eine Ketogruppe ist durch Hydrierung nicht anzugreifen, wohl aber durch Reduktion mit Natriumamalgam. Hierbei entsteht ein Hexahydro-santonin,  $C_{15}H_{24}O_3$ , welches identisch ist mit dem von Ruzicka und Eichenberger durch Hydrierung mit Platinosyd aus Santonin hergestellten Hexahydroderivat. Eine weitere Bestätigung dieser Resultate ergab sich durch direkte Wasserabspaltung aus dem Artemisin mit Hilfe von absoluter Ameisensäure. Hierbei entsteht ein dreifach ungesättigtes Tetrahydro-santonin  $C_{15}H_{16}O_3$ , das Artemisin, welches durch katalytische Hydrierung eine Hexahydroverbindung liefert, jedoch mit keinem der beiden bekannten Tetrahydro-santonine identisch ist. Bei dem Versuch, aus dem Artemisin die entsprechende freie Oxysäure darzustellen, entstand durch Umlagerung der intermediär gebildeten  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten  $\gamma$ -Oxysäure die bereits erwähnte  $\gamma$ -Ketonsäure (Artemionsäure). Die Wasserabspaltung aus dem Artemisin beweist, daß dieselbe zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 9 erfolgt ist und in Verbindung mit den übrigen Resultaten, daß das Artemisin ein Oxysantonin ist, dessen Hydroxylgruppe in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom 8 steht; das Artemisin hat demgemäß folgende Konstitutionsformel:



O. Schmitz-Dumont, Bonn: „Über polymere Indole.“

Indol polymerisiert sich unter der katalytischen Wirkung von wäßriger Salzsäure. Je nach den Versuchsbedingungen wird entweder Diindol oder Triindol oder aber ein Gemisch beider Polymeren in Form schwerlöslicher Hydrochloride erhalten<sup>10)</sup>. In salzsaurer Lösung besteht zwischen Indol und Diindol ein Gleichgewicht. Dementsprechend wird bei vollständiger Abscheidung des Diindols als Hydrochlorid alles Indol in Diindol verwandelt, während eine Eliminierung des Indols eine vollkommene Depolymerisation des Diindols bewirkt. Da die Einstellung des Gleichgewichtes in wäßriger Lösung nur bei Gegenwart einer Säure erfolgt und die Gleichgewichtslage von der Säurekonzentration unabhängig ist, wird das Gleichgewichtsverhältnis am besten durch folgendes Schema versinnbildlicht:



Triindol bildet sich durch eine Vereinigung von Indol mit Diindol. Im Einklang damit steht der Befund, daß sich bei der Polymerisation des Indols kein Triindol bildet, wenn das entstehende Diindol eliminiert wird. Da sich Indol mit Diindol nur bei Anwesenheit einer Säure verbindet und Triindol-hydrochlorid durch direktes Zusammenschmelzen von Indol mit Diindol-hydrochlorid dargestellt werden kann, wird die Bildung des Triindols am besten durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben:  $C_8H_7N + (C_8H_7N)_2 \cdot HCl = (C_8H_7N)_3 \cdot HCl$ . Ein Gleichgewicht zwischen Indol, Diindol-hydrochlorid und Triindol-hydrochlorid besteht nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist demnach Triindol die stabile Form, während Diindol und Indol metastabile Formen darstellen. Die Tatsache, daß sich Diindol in salzsaurer Lösung unter Umständen in Triindol verwandelt, findet auf Grund der mitgeteilten Befunde eine befriedigende Erklärung. Da Diindol in salzsaurer Lösung teilweise gespalten ist, enthält eine solche Lösung neben Diindol stets Indol, womit die Möglichkeit zur Triindolbildung gegeben ist. —

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. 131, 146 [1931].

Aussprache. Schiemann, Hannover: Sind außer HCl bzw. Wasserstoffion zur Polymerisation von Indol auch andere Mittel, wie  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $BF_3$ , verwendet worden und wie verläuft die Indolpolymerisation unter deren Einfluß? —

Wizinger, Bonn: Es wurde in Gemeinschaft mit E. Dreyfuß gefunden, daß die Dimerisation des Diveratryl-äthylens ganz analog der von Schmitz-Dumont aufklärten Dimerisation des Indols verläuft. — Schmitz-Dumont, Bonn. —

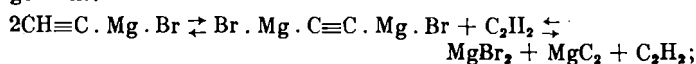
H. H. Schlubach: „Über den thermischen Abbau des Inulins.“

A. Pictet hat den Versuch gemacht, durch Erhitzen von Inulin in Glycerin zu einem monomeren Fructoseanhydrid zu gelangen. Das Reaktionsprodukt ließ sich aber von dem Glycerin nicht vollständig trennen. Dies gelingt, wenn man Benzamid oder Glycol als Depolymerisationsmittel verwendet. Die Methylierung und Hydrolyse des erhaltenen Trimethyl-äthers ergibt eine Trimethyl-fructose, die nicht identisch mit der aus Inulin erhaltenen 3,4,6-Trimethyl-fructose ist. Während des Abbaues findet also eine Isomerisierung statt, und zwar beim Übergang von der dimeren Abbaustufe zur monomeren, da in ersterer nach Schlubach und Elsner die Struktur des Inulins noch erhalten geblieben ist. Es ist also nicht möglich, auf dem Wege des thermischen Abbaues zum Grundkörper des Inulins zu gelangen, da dieser unter den Bedingungen der Depolymerisation nicht beständig ist. Man ist hierfür auf den Weg der Synthese angewiesen, auf dem das Lavan von Schlubach und Elsner erhalten wurde, das nach seiner Struktur und auch nach den thermochemischen Messungen von Tanaka als der wahre Grundkörper des Inulins anzusehen ist.

Vorsitzender: Skita, Hannover.

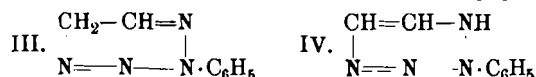
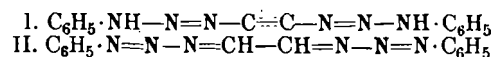
H. Kleinfeller, Kiel: „Die Reaktion zwischen Acetylen-magnesium-dibromid und Aziden.“

Beim sog. Acetylen-magnesium-dibromid, welches stets Acetylen enthält, handelt es sich um ein kompliziertes Gleichgewicht:



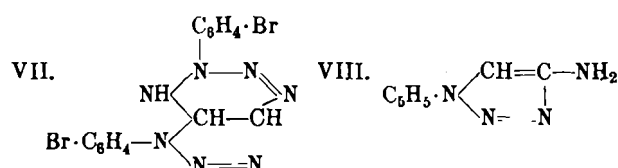
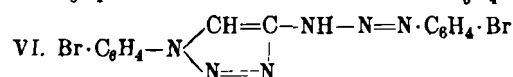
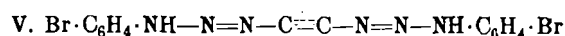
sowohl das Mono-bromid als auch das Di-bromid, die beide ätherunlöslich sind, setzen sich außerdem ins Gleichgewicht mit entsprechenden ätherlöslichen Äthern. Umsetzungen mit der Grignard-Verbindung nehmen daher meistens einen uneinheitlichen Verlauf, wie am Beispiel der Reaktion mit Aziden gezeigt wird.

Mit Phenyl-azid werden gebildet: Stoff I, eine isomere, viel labilere, leicht in I verwandelbare Substanz II und ein als 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,3,4-tetrazin anzusehender Stoff III, der auch bei der hydrolytischen Spaltung von II unter Ringschluß entsteht.



I liefert bei der analogen Spaltung das Phenyl-dihydro-tetrazin IV.

Mit p-Bromphenyl-azid liefert das Acetylen-magnesium-dibromid die Substanzen V, VI und VII, von denen nur V ein Analogon in I besitzt; VI ist zwar isomer mit V, doch ist die Isomerie anderer Art als zwischen I und II; VII ist als Derivat eines tetrahydrierten Azimido-tetrazins aufzufassen (die Stellung des aromatischen Restes im Triazol-Ring ist noch ungewiß).



Die Verbindungen V und VI können ohne Strukturänderung dehalogeniert werden und sind erst dann einer hydrolytischen Spaltung zugänglich. Aus V wird I (und weiterhin IV); aus VI entsteht ein bromfreies Analogon, das bei der Spaltung 1-Phenyl-4-amino-1,2,3-triazol (VIII) liefert. Die dehalogenierte Verbindung VII läßt sich ihrer Struktur entsprechend nicht ohne weiteres zerlegen.

Die auffallende Beständigkeit der halogenhaltigen Stoffe gegenüber den leicht spaltbaren halogenfreien Substanzen kann möglicherweise ihre Ursache im sterischen Bau der Moleküle haben: bei Annahme gekrümmter Triazenkette haftet das Bromatom des einen Phenylkernes am zweiten Phenylkern; die freie Drehbarkeit am sekundären Stickstoffatom der Stickstoffkette ist damit aufgehoben und deren Festigkeit hierdurch bedingt. —

Aussprache. Hückel, Greifswald. —

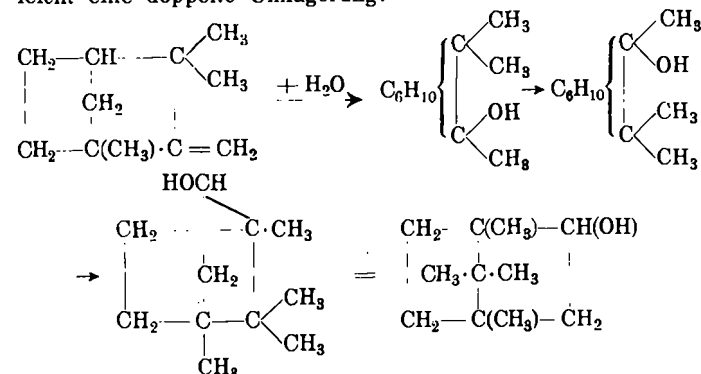
Kleinfeller, Kiel: Ein Beweis für die Annahme der cis-Form in den mehrwertigen Triazenen ist nicht vorhanden; die vorgetragene Anschauung stellt nur eine Möglichkeit dar, das unterschiedliche Verhalten der halogenierten bzw. der halogenfreien Triazene zu erklären. —

P. Lipp, Aachen: „*Racemisierungserscheinungen am Camphen und ihr Reaktionsmechanismus.*“

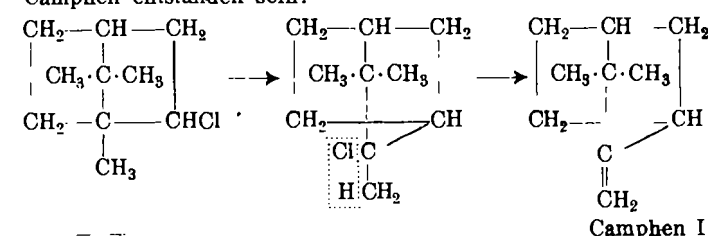
Die Chemie des Camphens weist eine Reihe überraschender Racemisierungserscheinungen auf, z. B.:

opt. akt. Bornylchlorid  $\begin{cases} \text{mit K-Phenolat} \rightarrow \text{opt. akt. Camphen} \\ \text{mit Anilin (kurz)} \rightarrow \text{opt. akt. Camphen} \\ \text{mit Anilin (lang)} \rightarrow \text{rac. Camphen} \end{cases}$

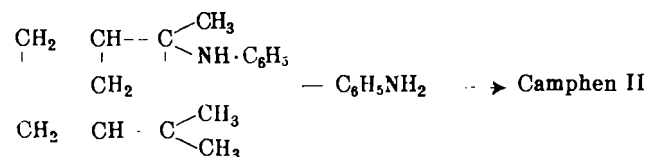
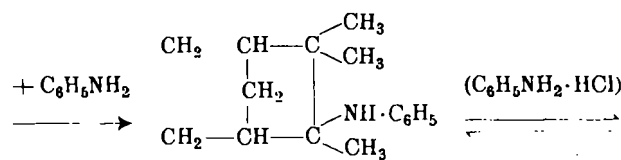
Aus einer Mitteilung Nametkins, die von M. Bredt-Savelsberg experimentell sichergestellt werden konnte, ergab sich eine Erklärungsmöglichkeit. Das „Methylcamphen“ erleidet nämlich bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion sehr leicht eine doppelte Umlagerung:



deren erste Phase die altbekannte Santenverschiebung ist. Auf gewöhnliches Camphen übertragen, führt sie zwar zu einem strukturidentischen aber spiegelbildisomeren Camphenhydrat, falls die cis-ständigen Substituenten den Platz tauschen, und damit bei einem Ablauf von 50% zur Racemisierung. Auf Grund dieser Vorstellungen<sup>10a)</sup> wurden die einzelnen unter Inaktivierung verlaufenden Umsetzungen der Camphenchemie untersucht, und zwar zunächst die Camphendarstellung aus opt. akt. Bornylchlorid mittels Anilin (Ullmann-Schmidt), die bei kurzer Reaktionsdauer zu opt. akt. Camphen führt, bei längerer aber zu fast inaktivem. Die Struktur des schon von Ullmann isolierten Zwischenproduktes „Bornyl-anilin“ konnte sichergestellt werden durch den Nachweis seiner Identität mit dem Hydrierungsprodukt des Campheranils. Überraschenderweise hat sich die Base aber auch mit dem Anlagerungsprodukt von Anilin an Camphen — es entsteht unter den gleichen Bedingungen aus Camphen, Anilin und salzsaurem Anilin — identisch erwiesen, gehört also der Isoborneolreihe an und muß durch Anilinaddition an ein primär gebildetes Camphen entstanden sein:



<sup>10a)</sup> Vgl. Bredt, Journ. prakt. Chem. 131, 145 [1931].



Die Racemisierung erfolgt also wiederum auf der Camphenhydratstufe.

Daß bei der Salzsäureabspaltung aus Bornylchlorid mittels Kaliumphenolat die opt. Aktivität erhalten bleibt, erklärt sich sehr einfach so, daß sich Phenol als Phenolat nicht an Camphen anzulagern vermag bzw. daß die Santenverschiebung nur in saurer Lösung vor sich geht. Als Veranlassung für solche Racemisierungsvorgänge wird ein Energiegefälle vom opt. akt. Camphen zum racemischen vermutet (wie früher schon von Meerwein). Sollten die Verbrennungswärmen der optischen Isomeren nicht den erwarteten Unterschied erkennen lassen, so besteht nach den Erfahrungen des Aachener Instituts in der Campherchemie die begründete Aussicht, bei reaktionskinetischen Messungen am racemischen Camphen größere Reaktions-trägheit festzustellen.

Vor wenigen Tagen haben unabhängig vom Vortr. Houben und Pfankuch auf Grund ihrer eingehenden Studien über Camphencarbonsäuren ganz ähnliche theoretische Anschauungen über die Racemisierung von Camphenderivaten entwickelt. —

Aussprache. Hückel, Greifswald; Skita, Hannover. — Lipp, Aachen: Eine Verallgemeinerung einer für das Camphen gemachten Annahme, daß der Racemkörper energieärmer ist als die aktiven Komponenten, wird nicht befürwortet.

Vorsitzender: Schenck, Münster i. W.

Karl Fredenhagen: „*Über das Zustandekommen des osmotischen Drucks und seine theoretische Berechnung*“.

Über den Mechanismus, nach welchem der osmotische Druck zustande kommt, hatte auch van 't Hoff, der die Gesetze des osmotischen Drucks aufstellte, keine rechte Vorstellung<sup>11)</sup>; eine allgemein befriedigende Erklärung für das Zustandekommen dieses Drucks ist auch bis heute nicht gegeben. Verf. zeigt, daß man auch bei Gasgemischen zu den Erscheinungen des osmotischen Drucks gelangen kann, wo sich die Bedingungen für sein Zustandekommen und für seine Berechnung leichter übersehen lassen. Man stelle sich einen dreiteiligen Kasten vor, im Teil 1 befinde sich das Gas A mit dem Teildruck  $p_1(A)$ , im Teil 3 befinde sich das Gas B mit dem Teildruck  $p_3(B)$ . Der mittlere Teil 2 sei von Teil 1 durch eine nur für A durchlässige Wand und von Teil 3 durch eine nur für B durchlässige Wand getrennt. In Teil 2 wird dann das Gas A eindringen, bis sein Partialdruck in diesem Teil  $p_2(A) = p_1(A)$  sein wird. Analog wird sich B verhalten, so daß  $p_2(B) = p_3(B)$ . Durch Summation erhält man  $p_1(A) + p_3(B) = p_2(A) + p_2(B)$ . Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichungen ist, daß die Stoffe A und B keinerlei Wechselwirkung aufeinander ausüben. Finden zwischen A und B Wechselwirkungen statt, so treten gleichzeitig Abweichungen von dem Dalton'schen Gesetz und ein osmotischer Druck auf. Alle denkbaren Wechselwirkungen haben zur Folge, daß die Teildrucke von A und B im mittleren Teil 2 kleiner werden als sie ohne Wechselwirkung wären. Die Folge davon wird sein, daß A und B von beiden Seiten in Teil 2 einzudringen streben, d. h., daß sie auf die in Teil 2 befindliche „Lösung“ einen osmotischen Druck ausüben. Zur Berechnung

<sup>11)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle gemeinsam von Karl Fredenhagen, Walter Hückel und Gerhard Jung.

<sup>12)</sup> Vgl. J. H. van 't Hoff, Ztschr. physikal. Chem. 9, 485 [1892].

des osmotischen Druckes müssen über die Art der Wechselwirkung bestimmte Voraussetzungen gemacht werden. Angenommen, B sei in großem Überschuß vorhanden, und A und B wirken in molarem Verhältnis aufeinander  $A + B \rightleftharpoons (AB)$ . Sind in Teil 2 N Mole B mit dem Druck  $p_0$  vorhanden, und treten n Mole A dazu, und herrscht nach der Wechselwirkung der Druck p, so ist  $N : p_0 = N - n : p$  oder  $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}$ . Diese Gleichung besagt, daß eine Druckerniedrigung gemäß dem Raoult'schen Gesetz eintritt, wenn in ein Gas von einem Druck  $p_0$  eine kleine Menge eines anderen Gases eindringt und mit ihm in einfach molarem Verhältnis reagiert. Wenn im Raum 2 die Reaktion  $A + B \rightleftharpoons (AB)$  erfolgt und  $c_2(B) \gg c_2(A)$  ( $c$  bezeichnet die Konzentration), so kann  $c_2(B)$  gegen  $c_2(A)$  als konstant angesehen werden, und aus der Gleichgewichtsbedingung  $c_2(A) \cdot c_2(B) = K_c(AB)$  folgt  $c_2(A) = \text{const.} \cdot c_2(AB)$ .  $c_2(A)$  wird um so kleiner sein, je kleiner die Dissoziationskonstante von (AB) ist. Da im Gleichgewicht  $c_1(A) = c_2(A)$ , so folgt  $\frac{c_2(AB)}{c_1(A)} = \text{const.} = L$ . Die Verteilungszahl L wird um so größer sein, je größer die Wechselwirkungen zwischen A und B sind, d. h. je größer die Lösungskräfte sind. Die Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf die flüssige Phase übertragen, man braucht sich nur A als den zu lösenden Stoff und B als das Lösungsmittel vorzustellen und statt des Gasdrucks den Dampfdruck einzuführen. Eine Schwierigkeit liegt nur in der Unkenntnis der Natur der Bindungskomplexe zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, man müßte auch hier annehmen, daß sich beide in den Fällen der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes in einfach molaren Verhältnissen binden. Eine Entscheidung über die Richtigkeit dieser Annahme kann erst getroffen werden, wenn die Natur der Bindungskomplexe zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel bekannt sein wird.

Aussprache. Klemm, Hannover: Die Schlußfolgerung des Vortr., daß in den Lösungen die Bildung eines Solvats im Molekularverhältnis 1 : 1 von der weiteren Solvation grundsätzlich verschieden sei, scheint mir dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen zu widersprechen, wonach in vielen festen Hydraten 4 bzw. 6  $H_2O$ - oder  $NH_3$ -Moleküle vollkommen gleichmäßig um das betreffende Kation gelagert sind. Es scheint aus optischen und anderen Gründen ganz unwahrscheinlich, daß es in Lösungen anders ist. — Hückel, Greifswald.

Ulich, Rostock, schließt sich den Bedenken von Klemm über die in der Theorie des Vortr. angenommene besondere Rolle der Monosolvate an. Er glaubt, daß die Planck'sche Betrachtung, die die idealen Lösungsgesetze formell durch ein Gedankenexperiment an die idealen Gasgesetze anschließt, zu Recht bestehen bleibt, wenn man bei dem gedachten Übergang in den Gaszustand Resistenz der Solvate annimmt.

Fricke, Greifswald: Die Hydratation des Rohrzuckers in Lösung ist so, wie man sie aus Dampfdrücken berechnet, konzentrationsabhängig und schwankt zwischen z. B. 5 und 30 und noch mehr. Daß ohne Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kein osmotischer Druck resultiert, ist nach der Ableitung von Fredenhagen plausibel. Aber die Bildung der AB-Moleküle ist natürlich schwierig vorzustellen, da sie zunächst den Erfahrungen der Komplexchemie vollkommen widerspricht. — Rabe, Hamburg; Fredenhagen, Greifswald.

R. Wizinger, Bonn: „Additions- und Kondensationsreaktionen positiver Äthylene.“

(Referat fehlt.)

Aussprache. Hückel, Greifswald. — Lipp, Aachen, erkundigt sich nach den Bedingungen, unter welchen die Farbreaktion zwischen Bromdampf und 1,1-Diphenyläthylen zu beobachten ist. — Wizinger, Bonn.

L. Meyer, Göttingen: „Mechanismus der Primärreaktion zwischen Sauerstoff und Kohle.“

Im Anschluß an die Arbeit von Eucken<sup>13)</sup> wird die Primärreaktion von  $O_2$  an Graphit weiter untersucht. Die Kohlestäbe wurden durch Glühen bei 2500° in einer Methan/Wasserstoffatmosphäre mit reinstem Graphit überzogen, der in Kristallen von  $\frac{1}{100}$  mm Größe in Faserstruktur aufwächst. Die präparierten Stäbe besitzen silbrig-metallischen Glanz und

ein für Graphit recht hohes elektrisches Leitvermögen. Derartige Graphitstäbe wurden durch elektrische Heizung auf die Versuchstemperatur von 800 bis 1200° gebracht und strömendem  $O_2$  bei Drucken von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  mm Hg ausgesetzt. Das bei der Reaktion gebildete  $CO_2$  wird in einer Ausfrierfäße mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert, das CO am Platinkontakt mit dem überschüssigen  $O_2$  zu  $CO_2$  verbrannt und dann ebenfalls kondensiert. Die Mengen Reaktionsprodukte wurden nach dem Auftauen volumetrisch mit einem McLeod'schen Manometer bestimmt. Es konnten noch  $10^{-6}$  Mol. Reaktionsprodukte auf einige Prozent genau ermittelt werden. — Die Ergebnisse weichen von denen Sibmans, die l. c. mitgeteilt wurden, in einigen Punkten ab, was auf den katalytischen Einfluß der geringsten Verunreinigungen und auf andere Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist. Es ergab sich: Die Reaktion ist innerhalb der Versuchsfehler 1. Ordnung: Bei der tiefsten untersuchten Temperatur ( $\approx 800^\circ$ ) sind bei höheren Drucken ( $10^{-1}$  mm Hg) Abweichungen in der Richtung zur 0. Ordnung deutlich erkennbar. — Das Verhältnis  $CO_2/CO$  ist in dem untersuchten Gebiet von Druck und Temperatur unabhängig gleich 1. — Die mikroskopische Untersuchung der Graphitstäbe zeigte, daß, nachdem etwa  $10^{-6}$  Mol. pro  $cm^2$  abreagiert hatten, die Oberfläche das Aussehen einer Honigwabe besaß, indem genau hexagonale Löcher in den Stab gebrannt waren. Das Aussehen entsprach der Kornflächenätzung eines Metallschliffes. Man muß daher annehmen, daß zunächst die in Faserstruktur orientierten Kristallite, die die Kohlenstoffsechseckebenen parallel zur Faserachse halten, abgebaut werden. Bei weiterer Verbrennung wurden die Korngrenzen, die aus nicht orientierten Kristalliten bestehen, eingeebnet. Nimmt man noch die Beobachtung Langmuir's<sup>14)</sup> hinzu, daß der erste auf einen Kohlenstab treffende Sauerstoff adsorbiert und nicht als Reaktionsprodukt wieder abgegeben wird, ferner die Beobachtung, daß der elektrische Widerstand der Stäbe bei der Reaktion in viel stärkerem Maße zunimmt als dem Abbrand entspricht, so muß man folgenden Reaktionsverlauf als wahrscheinlich ansehen: Adsorbierter Sauerstoff dringt relativ tief in das Graphitschichtengitter ein und lockert es, auch von unten her, auf. Ausgelöst wird die Reaktion jedoch durch den aus dem Gasraum auftreffenden Sauerstoff. Die Invarianz des Verhältnisses  $CO_2/CO$  deutet darauf hin, daß die Entstehung von  $CO_2$  und CO eng miteinander verknüpft ist, indem mehrere C-Atome als  $CO_2$  bzw. CO in einem Elementarakt aus dem Gitter herausbrechen. Die erste Ordnung der Reaktion ist dann so zu verstehen, daß ein auf die Oberfläche auftreffendes Sauerstoffatom das Herausbrechen des Komplexes von C-Atomen samt ihrem adsorbierten Sauerstoff auslöst. Aus dem Übergang zur 0. Ordnung bei tiefer Temperatur und hoher Stoßzahl läßt sich die Dauer dieses Vorgangs auf etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  s abschätzen. Bei Temperaturen über 1250° ändert sich der Reaktionsmechanismus, indem das Verhältnis  $CO_2/CO$  kleiner wird, bei mit steigender Temperatur abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit. — Weitere Versuche zur Klärung dieser Vorgänge sind in Angriff genommen.

E. Hertel, Bonn: „Die Kinetik der Chlorwasserstoffbildung im Licht des Bandengebiets des Chlorspektrums<sup>15)</sup>.“

W. Klemm, Hannover: „Molekularrefraktion und Molekularvolumen.“

Es wird versucht, für Molekülgitter Beziehungen zwischen der „optischen Raumerfüllung“ und den Gitterkräften zu finden. Als optische Raumerfüllung bezeichnet man nach R. Lorenz, Niggli u. a. den Quotienten: Mol.-Refraktion/Mol.-Volumen. Dabei wird die Molekularrefraktion als ein angenähertes Maß für das wahre Volumen angesehen, während das Mol.-Volumen das im Gitter beanspruchte Volumen ergibt. Als rohes Maß für die Gitterkräfte wird der Siedepunkt benutzt. Das verwendete Material entstammt, soweit es die Dichten betrifft, Messungen von W. Biltz und Mitarbeitern. — Es zeigt sich für die Edelgase, daß der Quotient mit steigendem Siedepunkt regelmäßig ansteigt; He besitzt eine optische Raumerfüllung von 2%, X von 30%. Ähnliche Beziehungen gelten für 2,3...8-atomige Moleküle, nur sind die entsprechenden

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 1199 [1915].

<sup>15)</sup> Erschienen in Ztschr. physikal. Chem. B. 14, 443 [1931].

<sup>13)</sup> Vgl. diese Ztschr. 43, 986 [1930].



Kurven um so mehr nach höheren Siedepunkten verschoben, je höher die Zahl der Atome im Molekül ist. Die Zuordnung nach der Zahl der Atome ist sehr scharf. Wasserstoffhaltige Verbindungen liegen auf der Edelgaskurve, was dahin zu deuten ist, daß sie annähernd kugelförmig gebaut sind. Dipolhaltige Verbindungen siedeten höher als der optischen Raumerfüllung entspricht; es wird gezeigt, daß dies zu erwarten war, weil das Kraftgesetz ein anderes ist. Aus demselben Grunde liegen die Werte für die optische Raumerfüllung von Ionen gittern keineswegs besonders hoch; auch hier zeigt sich, daß bei zwei- und dreiwertigen Ionen die Werte höher liegen als bei einwertigen, ganz entsprechend der Zunahme der Gitterkräfte. — Bei den organischen Verbindungen läßt sich der Einfluß der Atomzahl besonders schön bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen erkennen; die optische Raumerfüllung steigt hier vom Methan zu den höheren Gliedern nur sehr wenig an und nähert sich bald einem Grenzwert, während die Siedepunkte kontinuierlich steigen. Demselben Grenzwert streben Aldehyde, Alkohole und Säuren zu; die Anfangsglieder lassen hier wieder deutlich die Dipoleinflüsse erkennen. Äthylen muß im Gegensatz zum Äthan annähernd kugelförmig gebaut sein, da es auf der Edelgaskurve liegt. Dem entspricht, daß Benzol zwischen die Kurven für die Edelgase und die aliphatischen Kohlenwasserstoffe fällt. —

Aussprache: Biltz, Hannover. —

W. Fischer, Hannover: „Dampfdrucke und Dampfdichten der Aluminiumhalogenide“<sup>16)</sup>.

Durch Vergleich von direkten Dampfdruckmessungen mit Überführungsmessungen ergibt sich in Ergänzung der früheren Messungen für die Dampfdichten im gesättigten Dampf: Aluminiumchlorid besteht ebenso wie das Bromid praktisch nur aus Doppelmolekülen  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$ , während das Jodid schon weitgehend in einfache Moleküle  $\text{AlJ}_3$  dissoziiert ist, z. B. bei 280,5° und einem Sättigungsdruck von 67,0 mm Hg zu 17%. —

Aussprache. Ulich, Rostock, weist darauf hin, daß nach seinen Messungen in Benzol- und Schwefelkohlenstofflösungen  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  kein Dipolmoment besitzt und daß daher nur die symmetrische Formel, die auch Votr. angab, in Frage kommen kann, wie kürzlich in der Ztschr. f. Elektrochem. mitgeteilt wurde. —

E. Manegold: „Der elektrolytische Ersatz des im Glas enthaltenen Natriums durch Wasserstoff.“ (Experimentell bearbeitet von F. A. Schneider.)

Unter Verwendung einer im Gasraum ( $\text{H}_2$ ) liegenden Glimmanode wird Wasserstoff (bei etwa 300°, 12 mm Hg, 10 bis 20 K.V. Leerlaufspannung) in ein Thüringer Glas, dessen Außenfläche mit einem Pt-Spiegel bedeckt ist (Kathode), hinein elektrolysiert. Die dabei verdrängte Na-Menge und das im Glas verschwundene  $\text{H}_2$ -Volumen sind einander äquivalent und entsprechen — innerhalb der Fehlergrenzen — dem Faraday-Gesetz. Die Einwanderung läßt sich durch die Ausbildung einer scharfen Grenzlinie zwischen dem ursprünglichen und dem elektrolytisch veränderten Glas optisch verfolgen. — Oberhalb 500° zerfällt das „Wasserstoff-Ersatz-Silicat“ (unter Aufblähen und Abspringen der elektrolytisch veränderten und schwach irisierenden Glasschicht) in  $\text{H}_2\text{O} + (\text{SiO}_2)_x$ .  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  ließen unter ähnlichen Bedingungen bislang keine Einwanderung in das Glas erkennen.

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Aufschub des 9. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie.

Das Präsidium der Union internationale de chimie und die mit der Vorbereitung des 9. internationalen chemischen Kongresses in Madrid betraute spanische Landesvertretung haben sich am 22. Januar zu einer Beratung in Paris vereinigt, bei welcher einstimmig beschlossen worden ist, den für April 1932 angesagten Kongreß auf unbestimmte Zeit zu verschieben. Die Festsetzung eines neuen Zeitpunktes für diesen Kongreß wird am Ende dieses Kalenderjahres versucht werden, wenn das Abklingen der wirtschaftlichen Weltkrise bis dahin

erkennbar ist. Es soll dabei verbleiben, daß dieser erste internationale chemische Nachkriegskongreß in Madrid zusammentritt, falls Spanien seine Einladung für einen geeigneten späteren Zeitpunkt aufrechterhält.

Auch die Hauptversammlung der Union internationale de chimie, die in Verbindung mit dem internationalen Kongreß im April in Madrid stattfinden sollte, unterbleibt für das Jahr 1932. Im Jahre 1932 ablaufende Amtszeiten der Union werden bis zur nächsten Hauptversammlung verlängert.

Für den Verband Deutscher chemischer Vereine:  
Haber.

### Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft.

Wintertagung in Berlin vom 2. bis 6. Februar 1932.

Aus den Tagesordnungen der Versammlungen:

Donnerstag, 4. Februar, vormittags 9½ Uhr, Beethovensaal, Köthener Str. 32: Gemeinsame Versammlung der Dünger- und Futter-Abteilung. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr. h. c. Gerlach, Berlin: „Erträge, Einnahmen und Ausgaben bei suchgemäßer Düngung“ (mit Lichtbildern). — Nachmittags 4 Uhr, Vortragssaal, Dessauer Straße 14: Obst- und Weinbau-Abteilung. Prof. Dr. Schaffnit, Direktor des Inst. f. Pflanzenkrankheiten d. Landw. Hochschule, Bonn: „Aus unserer Versuchstätigkeit mit Wein-, Obst- und Gartengebüschen“ (Ernährungsfragen, Reissigkrankheit, Kältewirkungen).

Außerdem werden tagen: Die Kolonial-Abteilung, die gemeinsame Versammlung der Arbeitsgemeinschaft für Versuchsringwesen und zur Förderung der Landarbeit, die 119. Hauptversammlung (Sonntag, 6. Februar, vorm. 10 Uhr, Beethovensaal, Köthener Straße 32).

### Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

im Verein Deutscher Ingenieure.

Vortragsabend am Donnerstag, dem 28. Januar 1932, abends 7½ Uhr, im Ingenieurhaus (großer Saal), Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Str. 27. Oberleutnant Dipl.-Ing. R. Vogel, Berlin: „Über die Rekristallisation von Aluminium und einigen vergütbaren Aluminiumlegierungen.“ — Dr.-Ing. W. Brunnckow, Berlin: „Stand und Erfolge des Preßfußverfahrens.“

## RUNDSCHAU

**Aufhebung naturwissenschaftlicher Forschungsinstitute.** In der zweiten Sparverordnung des Preußischen Staatsministerium vom 23. Dezember 1931 (Preußische Gesetzsammlung Nr. 54, S. 295 [1931], vom 23. Dezember 1931) wird bestimmt, „daß mit Wirkung vom 1. Oktober 1932 aufgehoben werden: 1. die Versuchs- und Forschungsanstalt für Getreideverarbeitung in Berlin; 2. drei Institute an der Versuchs- und Forschungsanstalt in Landsberg a. d. W.; 3. ein Institut an der Versuchs- und Forschungsanstalt in Tschechnitz; 4. das Institut für Milchverwertung an der Forschungsanstalt in Kiel; 5. ein Institut (Chemie) der Forstlichen Hochschule in Hann. Münden; 6. ein Institut (Botanik) der Forstlichen Hochschule Eberswalde; 7. ein Institut (Physik) der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin; 8. ein Institut (Chemie) an der Tierärztlichen Hochschule in Berlin. Das Nähere über die Durchführung bestimmt das Staatsministerium auf Vorschlag des Ministers für Landwirtschaft, Domänen und Forsten.“ (75)

**10. Bericht der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft** (Deutsche Forschungsgemeinschaft). Dieser Bericht legt wie seine Vorgänger Zeugnis ab von einer umfassenden Tätigkeit im Dienste der deutschen Forschung und gilt für das Jahr 1930. Seitdem ist mit der zunehmenden Wirtschaftskrise auch die Arbeit der „Notgemeinschaft“ wesentlich erschwert. In dem Berichtsjahr 1930 standen der Notgemeinschaft, die in früheren Jahren einen Reichszuschuß von 8 Millionen RM. hatte, noch rund 7 Millionen RM. zur Verfügung, von denen für wissenschaftliche Einzelunternehmungen (vor allem Forschungsstipendien) und für große Aufgaben auf den Forschungsgebieten der nationalen Wirtschaft, der Volksgesundheit und des Volkswohls je etwa 2,3 Millionen RM. verausgabt wurden. Dagegen sind für das laufende Jahr nicht nur etat-

<sup>16)</sup> Vgl. Fischer, diese Ztschr. 44, 708 [1931].