

161. Diénert, Wasser u. Abwasser 1928 (25), 58. —
 162. Diénert, Compt. rend. Acad. Sciences 1925 (181), 159. —
 163. Peck, Eng. News Rec. 1923 (90), 522. — 164. D. R. P. 418 606. — 165. Techn. Gemeindeblatt 1925 (28), 158. —
 166. Demoll u. Meier, Handb. d. Binnenseefischerei VI. 263—287. — 167. Arch. Hygiene 1924 (94), 264. — 168. Hon-

- nicke, Gesundheitsing. 1922, 121; ebenda 1921, 321; Niessen, ebenda 1921, 557. — 169. Ponter u. Cresswick, Wasser u. Abwasser 1929 (26), 276. — 170. Ztrbl. Gew.-Hyg. 1930, Beiheft Nr. 19. — 171. Jahr, Gesundheitsing. 1928, 497. — 172. Harryson, Surveyor 1924 (66), 51. —
 (Fortsetzung folgt.)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

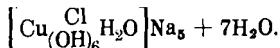
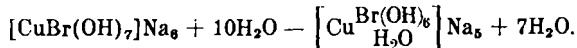
Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Heidelberg, 29. April bis 1. Mai.

H. Gall, München: „Die Hydrazinate von Silbersalzen und ihre Hydrolyse.“ — W. Jander, Würzburg: „Gleichgewichte zwischen Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß.“ —

R. Scholderer, Erlangen: „Cuprite und Kobaltite.“

Die tiefblauen Lösungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in starken Laugen sind schon mehrfach untersucht worden. Die meisten Autoren kommen zu dem Schluß, daß das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kolloidal gelöst ist. Dagegen gelang es E. Müller¹⁾, ein tiefblaues Cuprit zu isolieren, für das er die Formel Na_2CuO_2 als die wahrscheinlichste annimmt. Es wurde gefunden, daß man mit BaCl_2 oder SrCl_2 aus den alkalischen Cu-Lösungen das Kupfer quantitativ in Form eines gut kristallisierten, definierten Ba - (Sr) Cuprits fällen kann. Folgende Verbindungen wurden dargestellt:



Die Richtigkeit der Formulierung dieser Verbindungen als Hydroxosalze wird durch den Typ der Ba- und Sr-Verbindungen wahrscheinlich gemacht, durch den Verlauf der Entwässerung des $[\text{Cu}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ und die Existenz der Mischtypen erwiesen (Analogie mit Halogeno-, Alkoxo-[Meerwein-], Ammonosalzen). Zwischen den echten Lösungen der Hydroxosalze und dem ausgeflockten Hydroxyd existieren zweifellos Zustände, für die die Bezeichnung „kolloidale Lösung“ berechtigt ist.

Über die Auflösung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ in Laugen findet sich in der Literatur nur die Angabe, daß „wenig kolloidal in Lösung geht“. Tatsächlich ist die Analogie mit dem Cu sehr weitgehend. Isoliert: $[\text{Co}(\text{OH})_3]\text{Na}$; $[\text{Co}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$; $[\text{Co}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2(\text{Sr}_2) + 1\text{H}_2\text{O}$. Halogeno-hydroxo-Verbindungen des Kobalts existieren ebenfalls. Die weitere Untersuchung der „amphoteren Hydroxyde“ ist im Gange. —

R. Scholderer, Erlangen: „Einwirkung von Hyposulfit auf Nickelsalze.“

Nach O. Brunk²⁾ entsteht bei der Einwirkung von Hyposulfit auf Nickelsalze „Schwefelnickel“; über seine Zusammensetzung finden sich keine Angaben. Wir haben gefunden, daß in ammoniakalischer Lösung in Abhängigkeit von Temperatur, Molverhältnis und Konzentration graue bis olivgrüne Reaktionsprodukte (oder Gemische) entstehen von der Zusammensetzung $\text{NiS}_{0,2} - \text{NiS}_{0,7}$. Unter geeigneten Versuchsbedingungen erhält man die fast einheitlichen Verbindungen Ni_3S_2 und Ni_4S . Durch partielle Auflösung in Säure oder KCN-Lösung lassen sich Ni_3S_2 , Ni_4S und Ni_4S rein darstellen, die Individualität von Ni_{10}S_3 ist wahrscheinlich. Ni_4S ist noch nicht gesichert. Diese anormalen Sulfide lösen sich spelend in 1%iger HCl (im Gegensatz zu NiS), ebenso in KCN-Lösung (im Gegensatz zu Ni). Auf Grund der röntgenographischen Untersuchung ergibt sich für sämtliche Sulfide ein kubisches Gitter (NiS hexagonal, Ni kubisch). Diese „Sulfide“ sind als intermetallische Nickel-Schwefel-Verbindungen aufzufassen.

Gibt man zu einer ammoniakalischen blauen Nickelsalzlösung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, so färbt sich die Lösung tiefrot. Sie enthält ein Ammoniakat des einwertigen Ni. Durch Zugabe von NaOH läßt sich aus dieser Lösung das Hydroxyd des einwertigen Ni (NiOH) in Form rotbrauner, dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ähnlicher voluminöser Flocken ausscheiden. Den Beweis für diese Auffassung liefern qualitative Versuche (Überführung in $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ und die Titration mit Indigo).

Vorversuche haben ergeben, daß man in entsprechender Weise auch anomale Sulfide anderer Metalle bekommen kann, ebenso offenbar das Hydroxyd des einwertigen Kobalt, das scheinbar dunkelrotbraun gefärbt ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt. —

E. Wiberg, Karlsruhe: „Über die elektrolytische Zersetzung von Borwasserstoffen in flüssigem Ammoniak.“

Pohland, Karlsruhe: „Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Bortrijodid.“

Die Versuche Moissans, der bei der Reaktion zwischen Bor und Jodwasserstoff mit zunehmendem Reinheitsgrad des Bors nur verschwindende Ausbeuten an Borjodid erhalten konnte, werden nachgeprüft und dahingehend ergänzt, daß aus Ferrobor (20% Bor) im Wasserstoff/Jodwasserstoffstrom bei 700° Borjodid dargestellt wird.

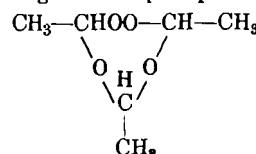
Ein besserer Weg zum Borjodid wird in der Reaktion zwischen dem Borwasserstoff-Rohgas (aus Magnesiumborid durch Zersetzung mit Phosphorsäure) und Jodwasserstoff gefunden. Das Borwasserstoffgemisch läßt sich durch 24stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 150° fast vollständig in Borjodid überführen. Das so dargestellte, im Hochvakuum gereinigte, völlig farblose Borjodid kristallisiert wahrscheinlich hexagonal und zeigt einen Schmelzpunkt von 48,6° (Moissan 43°). —

R. Schwarz, Frankfurt: „Über die Konstitution der blauen Überchromsäure.“ — F. Haben, Frankfurt: „Über die physiologische und katalytische Wirkung höchst verdünnter Cu- und Ag-Lösungen.“ — Reihlen, Tübingen: „Konfigurationsbestimmung bei Aminen und Aminonitrilen.“ — J. Meisenheimer, Tübingen: „Ein neuer Beweis für die Konfiguration der Oxime.“ — S. Skraup, Würzburg: „Katalytische Versuche mit Phenolestern.“ — R. Signer, Freiburg: „Über das Ramanspektrum des Polystyrols.“ — G. Wagner, Würzburg: „Kristallstruktur und Molekülsymmetrie von Pentaerythritderivaten.“ — L. Orthner, Leverkusen: „Affinitätskonstanten aliphatischer Aminosäuren.“

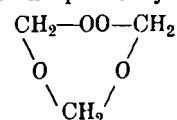
A. Rieche, Erlangen: „Über mehrfachmolekulare peroxydische Verbindungen des Acetaldehyds und Formaldehyds.“

Die Einwirkung von Phosphorpentooxyd auf Dioxyalkylperoxyde $\text{R}-\text{CHOH}-\text{OO}-\text{CH}_2-\text{R}$ führt zu einer Reihe von Verbindungen, die Aldehydgruppen und Alkyldenperoxyd-

gruppen ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{H}$) ringförmig in verschiedenen Kombinationen enthalten. Aus Di-oxyäthylperoxyd kann z. B. Butylenozonid synthetisch gewonnen werden, das mit dem durch Ozonisierung von Butylen erhaltenen vollständig identisch ist. Ferner wurde ein cyclisches Acetal dargestellt, das in seinen Eigenschaften dem Paraldehyd sehr ähnelt, jedoch eine Peroxydgruppe enthält. Es liegt Monoperparaldehyd vor:



Bei Versuchen in der Formaldehydreihe wurden ähnlich gebaute Körper gewonnen. Es zeigte sich, daß Di-oxy-methylperoxyd noch zwei Moleküle Formaldehyd anzulagern vermag unter Bildung einer Dimethylolverbindung: $\text{HOCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$. Die wasserlösliche Verbindung spaltet durch P_2O_5 Wasser ab, wobei sie wasserunlöslich wird. Dabei bildet sich ein ringförmiges Acetal, das entweder Tetraoxymethylenmonoperoxyd oder Trioxymethylenmonoperoxyd ist:



¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 105, 73 [1923].

²⁾ LIEBIGS Ann. 336, 293 [1904].

Aus Dioxymethylperoxyd entsteht Tetraoxymethylene-peroxyd, ein schön kristallisierender, sehr reibungsempfindlicher Körper, der durch Hitze oder Stoß mit ganz ungeheurer Gewalt detonierte. —

L. Reichel, Karlsruhe: „Über einen neuen Anhydrunder.“ — R. Criegee, Würzburg: „Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Ringstruktur von Zuckern.“ — P. Brügel, Hohenheim: „Partielle Benzoylierung von Zuckerderivaten.“ — B. Helferich, Leipzig: „Die Fermentwirkungen des Emulsins.“ — St. Goldschmidt, Karlsruhe: „Über das Seidenfibrin.“ — W. Langenbeck, Münster: „Über kristallisierte Imidazol-Hämatine.“ —

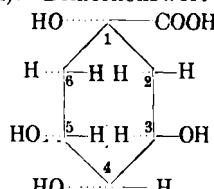
G. Bredig und F. Gerstner, Karlsruhe: „Über eine neue Art von organischen Katalysatoren.“

Es konnte gezeigt werden, daß tierische und pflanzliche Faserstoffe, wie Seidenfibrin, Wolle und Aminocellulosen, ähnlich wie die früher von G. Bredig mit seinen Mitarbeitern (Fajans, Creighton, Pastanogoff) studierten homogen gelösten, organischen basischen Katalysatoren imstande sind, aus Ketocarbonsäuren, wie z. B. aus Bromcamphocarbonsäure, Kohlendioxyd katalytisch abzuspalten. Aus Benzaldehyd und Blausäure wurde ferner, ebenso wie früher durch katalytische Wirkung von Mandelenzym (Rosenthaler) oder von Alkaloiden (Fiske), jetzt durch katalytische Wirkung von Diäthylaminocellulose ein Gemisch von optisch aktiver mit optisch inaktiver Mandelsäure erhalten. Diese katalytische Wirkung der genannten Faserstoffe erinnert also auch an die Wirkung von Enzymen wie Carboxylase und Oxy-nitrilese. Diese katalytisch wirkenden Fasern erinnern damit an die Gewebe des Organismus mit ihren intracellulären Fermenten. —

R. Wegler, Stuttgart: „Über asymmetrische Veresterung durch optisch aktive Katalysatoren.“ — K. Packendorff, Stuttgart: „Über das Vitamin C.“ — C. Schöpf, Darmstadt: „Modellversuche zur Frage der Biosynthese einiger Naturstoffe.“ — A. Treibs, München: „Eine Ringspaltung des Pyridins.“ —

Herrn. O. L. Fischer, Berlin: „Über die Konstitution der Chinasäure.“

Im Gegensatz zu älteren Auffassungen wurde die Konstitution der Chinasäure als die einer 1,3,4,5-Tetraoxyhexahydrobenzoësäure festgestellt. Darüber hinaus ließ sich die Konfiguration der Chinasäure in bezug auf den Cyclohexanring beweisen (siehe Formel). Bemerkenswert erscheint die Ähnlichkeit



keit der Konstitution der Chinasäure mit der der Gallussäure, die im Pflanzenreich häufig mit ihr zusammen vorkommt.

Die Chlorogensäure, die bereits Freudenberg als Depsid aus Kaffeesäure und Chinasäure erkannt hat, wurde durch mehrere Beweise als 3-Kaffoyl-chinasäure festgelegt³⁾. —

E. Berlin, Darmstadt: „Über die Hydrierung der Holzkohle und das Methangleichgewicht.“ — J. v. Braun, Frankfurt: „Über den Ursprung der Naphthensäuren im Erdöl.“ — Fischbeck, Tübingen: „Über Diffusionsversuche mit Cuprosulfid.“ — Kohlschütter, Freiburg: „Umsetzungen fester Stoffe.“ —

K. Andress, Darmstadt: „Über die Kristallstruktur einiger Nitrite.“

Natriumnitrit und Silbernitrit besitzen vergleichweise ähnlichen Kristallbau, welcher vorzugsweise durch die Gestalt des (NO₂)⁻-Ions bedingt ist. Dieses zeigt in beiden Strukturen die Form eines Winkels von der Eigensymmetrie C_{2v}. Beim Natriumnitrit konnte die kürzlich von Zachariasen und Ziegler⁴⁾ angegebene Struktur im wesentlichen bestätigt und durch umfangreiches experimentelles Material verfeinert werden. Der Kristallbau des Silbernitrits zeigt deutlich den Einfluß des

³⁾ Die ausführliche Veröffentlichung über Chinasäure und Chlorogensäure erscheint demnächst in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1931, 2123.

stark polarisierenden Silberions, welcher in einer Abstandsverminderung zwischen Ag⁺- und NO₂⁻-Ion zum Ausdruck kommt. Die Schwerlöslichkeit und das veränderte chemische Verhalten ist darauf zurückzuführen.

Neben der gewinkelten Gestalt mancher Moleküle bzw. Komplexionen von der allgemeinen Zusammensetzung AB₂ kommt auch die lineare Form vor. Nach Zachariasen ist die Ausbildung der einen oder anderen Form auf den eigentümlichen Bau des „Zentralions“ A zurückzuführen, wobei die Verbindung AB₂ im Grenzfall als aus Einzelionen A und B bestehend betrachtet wird. Besitzt das „Zentralion“ eine abgeschlossene Edelgashülle, so kommt eine lineare Anordnung beiderseits von A zustande, weil eine nennenswerte Polarisierbarkeit von A fehlt. Dagegen haben über die Edelgaskonfiguration hinaus vorhandene Elektronen eine starke Polarisierbarkeit des Zentralions zur Folge, welche eine gewinkelte Gestalt des Komplexes AB₂ als Gleichgewichtslage hervorruft. Ein typisches Beispiel für diesen Fall bildet das (NO₂)⁻-Ion, wo der zentrale Stickstoff zwei Elektronen mehr besitzt, als der Heliumkonfiguration entspricht. Zur Prüfung des anderen Falles wurde die Struktur des Natriuminetaborates NaBO₂ herangezogen, wo wegen des heliumartigen Baus des B⁺⁺⁺-Ions eine stäbchenförmige Gestalt der (BO₂)⁻-Gruppe zu erwarten ist.

Verbindung	Elementarkörper			Piezo-elektrizität	Raumgruppe
	a	b	c		
NaNO ₂	3,55	5,55	5,38	2	+ C _{2v} ²⁰
AgNO ₂	3,52	6,10	5,16	2	+ C _{2v} ²⁰
Ba(NO ₂) ₂ · H ₂ O . .	7,0	12,2	18,0	12	+ D ₆ ^{2,3}
LiNO ₂ · 1/2H ₂ O . .	14,65	11,8	7,4	16	0 V _h ¹⁴
LiNO ₂ · H ₂ O . . .	3,3	14,2	12,2	8	0 V _n ²¹
NaBO ₂	11,9	20,5	6,5	36	0 D _{3d} ⁸

Atomkoordinaten.

	NaNO ₂				AgNO ₂			
	Na	N	O ₁	O ₂	Ag	N	O ₁	O ₂
u	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
v	00	00	80	20	00	00	16	84
w	00	55	43	43	00	50	36	36

Außerdem 1 NaNO₂ bzw. 1 AgNO₂ in u + 1/2, v + 1/2, w + 1/2.

A. Koenig, Karlsruhe: „Über galvanische Elemente mit Gasdiffusionselektroden.“

Es werden die Arbeitsbedingungen diskutiert, unter welchen die galvanische Stromerzeugung in Gasellementen, speziell solchen mit Diffusionselektroden, technisch verwertbar sein kann, und Versuchsergebnisse mitgeteilt, welche gegenüber früheren Erfahrungen einen gewissen Fortschritt bedeuten.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte.

92. Versammlung in Wiesbaden und Mainz vom 25. bis 29. September 1932.

Aus dem vorläufigen Vortragsprogramm:

- Prof. Dr. Hörléin, Elberfeld: „Medizin und Chemie.“ —
- Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, Göttingen: „Allgemeine Kristallchemie.“ — Prof. Dr. Machatschki, Tübingen: „Kristallchemie der Silicate.“ — Prof. Dr. Frankenburger, Ludwigshafen/Oppau: „Neuere Ansichten über das Wesen photochemischer Prozesse und ihre Beziehungen zu biologischen Vorgängen.“ — Prof. Dr. F. A. F. C. Went, Utrecht: „Über die Bedeutung des Wuchsstoffes (Auxin) für Wachstum, photo- und geotropische Krümmungen.“ — Prof. Dr. F. Kögl, Utrecht: „Über die Chemie des Auxins und sein Vorkommen im Pflanzen- und Tierreich.“ — M. Pirani: „Neue Wege zur Lichterzeugung“ (mit Vorführungen). — Prof. Dr. Heß, Zürich: „Über Schlaf und Schlafmittel.“ — Prof. Dr. Freundlich, Neubabelsberg: „Gegenwärtige Anschauungen über den Aufbau des Weltgebäudes.“ — Prof. Dr. Litt, Leipzig: „Bildung und Naturwissenschaften.“ — Prof. Dr. Schönheimer, Freiburg i. Br.,