

Methode wurden verschiedene Specksteine und Talke analysiert.

1. Ein Speckstein aus Rumänien:

	Nach Treadwell	Nach unserer Methode
Glühverlust . . .	6,60	6,60
SiO <sub>2</sub> . . . . .	60,45	59,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,35	0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,50	0,36
MgO . . . . .	30,90	31,50
CaO . . . . .	1,20	1,40
	100,00	100,00

2. Ein österreichischer Talk mit 17,12% salzsäurelöslichem CaO und 10,71% salzsäurelöslichem MgO, d. i. ein Gemisch aus Magnesiumsilicat und Dolomit:

	Nach Treadwell	Nach unserer Methode
Glühverlust . . .	27,82	27,82
SiO <sub>2</sub> . . . . .	28,48	28,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,51	0,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,72	0,72
CaO . . . . .	17,50	17,50
MgO . . . . .	25,11	25,11
	100,14	100,00

3. Ein Speckstein aus Californien:

	Nach Treadwell	Nach unserer Methode
Glühverlust . . .	3,71	3,71
SiO <sub>2</sub> . . . . .	59,77	59,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,21	0,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,51	0,41
CaO . . . . .	5,82	6,06
MgO . . . . .	29,74	29,80
	99,76	100,00

Der Gehalt an Alkalien wird in bekannter Weise durch Flußsäureaufschluß bestimmt. Da die Analyse mit einem Flußsäureaufschluß beginnt, kann die für die Alkalibestimmung nötige Lösungsmenge gleich von vornherein abgezweigt werden.

Die Zahlen der Tabellen zeigen, daß die Genauigkeit der neuen Analysenmethode für technische Zwecke vollkommen ausreicht. Wegen der bedeutenden Vereinfachung und Beschleunigung der Arbeitsweise darf sie als ein Fortschritt in der technischen Silicatanalyse angesehen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde gemeinsam mit Frl. M. Brischke durchgeführt, der wir für ihre wertvolle Mitarbeit bestens danken. [A. 89.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Chemiedozenten der mittel- und ostdeutschen Hochschulen.

Dresden, 22. Oktober 1932.

(Im Hörsaal des anorgan.-chem. Instituts der Techn. Hochschule.)

C. Weygand, Leipzig: „Die praktische und theoretische Bedeutung des Polymorphismus für die organische Chemie“.

Die bekannte Ähnlichkeit zwischen Benzol- und Thiophen-derivaten läßt sich mit den Methoden der Polymorphieforschung sehr viel klarer erkennen und erklären als bisher.

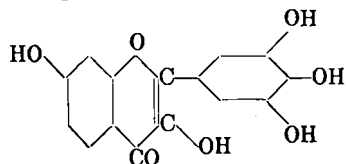
Von vielen organischen Verbindungen lassen sich kristallographisch einheitliche Modifikationen völlig rein herstellen. —

K. Braß, Prag: „Der Farbstoff des Akazienholzes“.

Die Untersuchung wurde zusammen mit H. Kranz fortgesetzt und als beste Methode der Gewinnung des Farbstoffes die Extraktion des Holzes mit kaltem Aceton erkannt. Das aus Gleditschia- und Robiniaholz gewonnene Rohprodukt führte zu einer Pentaacetylverbindung vom Schmp. 224° und zu einem Pentamethyläther vom Schmp. 148°.

Der freie Farbstoff entspricht der Formel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Er hält gebundenes Wasser hartnäckig fest und tritt in verschiedenen Formen und Farben auf. Dargestellt wurden C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O (bronzefarben), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 1½H<sub>2</sub>O (ziegelrot) und C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O (goldgelb). Entfernung des Wassers führt zu verschiedenfarbigen Produkten. Mit Säuren bildet er Oxoniumsalze (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · HCl ist gelbgrün), mit Metallsalzen farbige Niederschläge. Er ist ein ausgezeichnete Beizenfarbstoff. Typisch ist seine Auflösung in Alkalien, wobei ein bunter Wechsel der Farbe der Lösung von grün über blau und bordeauxrot nach orange zu beobachten ist.

Sehr glatt ging die alkalische Spaltung des Pentamethyläthers vor sich und führte zu Gallussäure-Trimethyläther und zu Fisetol-Dimethyläther. Dadurch wurde die folgende Konstitution wahrscheinlich.



Sie erwies sich als richtig, denn es konnte auf synthetischem Wege unter teilweiser Verfolgung von Angaben von H. F. Dean und M. Nierenstein<sup>3)</sup> aus Gallusaldehyd-

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 206, 304 u. 313 [1932].

<sup>2)</sup> Vgl. Cellulosechemie 12, 173 [1931].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1676 [1925].

Trimethyläther und Resacetophenon-monomethyläther das noch unbekannte 3,3',4',5'-Tetramethoxyflavonol gewonnen werden, dessen Methylierung den gleichen Pentamethyläther ergab, wie die des natürlichen Farbstoffes.

Im Akazienholz (Gleditschia und Robinia) ist demnach ein bisher noch unbekannter Flavonfarbstoff, das 3,3',4',5'-Tetraoxyflavonol, aufgefunden worden. Er wird Oxyfisetin genannt. Robiniaholz enthält 0,7% Oxyfisetin, Gleditschiaholz enthält weniger, Holz einer erfrorenen Gleditschia enthielt kein Oxyfisetin<sup>4)</sup>. —

G. F. Hüttig, Prag: „Über die katalytische Beschleunigung von Verdampfungsvorgängen durch systemfremde Gase oder Dämpfe.“

Anknüpfend an Versuche von K. Strial über die Entwässerungsgeschwindigkeit von Gelen in Gegenwart fremder Gase<sup>4a)</sup> wird die Beschleunigung des Verdampfungsvorganges an ebenen Flüssigkeitsoberflächen durch gleichzeitig anwesende fremde Gase diskutiert. Das als Katalysator über die Flüssigkeitsoberfläche (z. B. Quecksilber) rasch hinströmende Fremdgas (z. B. Sauerstoff) wird auf alle Fälle für den verdampfenden Komponente eine gewisse Affinität haben (z. B. Sauerstoff zu Quecksilber größer als Stickstoff zu Quecksilber). Je größer diese Affinität ist, desto mehr wird der Verdampfungsvorgang unterstützt, also beschleunigt. Selbstverständlich darf diese Affinität niemals über Null hinaus zu positiven Werten herauswachsen; der Katalysator darf sich ja nicht endgültig binden, er soll lediglich an dem gewünschten Reaktionsverlauf mitziehen, um schließlich von stärkeren Teilnehmern um seinen Anteil geprellt zu werden. Aber auch unter dieser Einschränkung ist es auf thermodynamischer Grundlage prinzipiell möglich, die Affinitäten zwischen katalysierendem Dampf und verdampfter Komponente zu berechnen. (Z. B. aus der Bildungswärme des HgO und dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen.) Die Relation zwischen diesen Affinitätswerten und den durch den Katalysator bewirkten Änderungen der Aktivierungswärme (Temperaturinkrement) wird diskutiert. —

H. Steinbrecher, Freiberg: „Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls.“

Roherdöle sind durch eine angepaßte kalte Fraktionierung mit Aceton, Äthylchlorhydrin oder Furfurol und Benzylalkohol oder Benzylcyanid ohne Veränderung der chemischen Natur in folgende eindeutig definierbare Stoffgruppen zerlegbar: 1. einen acetonunlöslichen Anteil (Asphalt- und Harzstoffe, hochviscoses Öl und Paraffin), 2. einen furfurollöslichen Anteil (aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Hauptteil der S- und O-Verbindungen), 3. einen benzylalkohollöslichen

<sup>4)</sup> Siehe auch Naturwiss. 20, 672 [1932].

<sup>4a)</sup> Derzeit im Druck bei der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

Anteil (hauptsächlich Naphthenkohlenwasserstoffe, 4. einen benzylalkoholunlöslichen Anteil (vorwiegend Paraffinkohlenwasserstoffe).

Aus dem in einem russischen Roherdöl kristallisiert vorliegenden Paraffin, das auf Grund seines Verhaltens aus normalen Grenzkohlenwasserstoffen besteht, ließ sich ein bei 32,8° schmelzender Körper  $C_{19}H_{40}$  (Nonadecan) abtrennen, während aus der vaselineähnlichen Masse desselben Roherdöles ein bei 27° schmelzender, gesättigter Körper  $C_{20}H_{42}$  isoliert werden konnte, der vermutlich der Reihe der Naphthenkohlenwasserstoffe angehört. Sowohl diese vaselineähnliche Masse als auch die abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen Harze liefern im Gegensatz zu den aus dem Roherdöl abgetrennten Asphaltstoffen bei der Destillation kristallisiertes Paraffin, das um rund 10° niedriger schmilzt als das ursprüngliche (32 zu 43°). Die Harze des russischen Erdöles, in denen freie Säuren und Ester nachgewiesen werden konnten, und die Terpene enthaltenden fururollöslichen Stoffe eines Roherdöles aus Steiermark waren zum Unterschied von den anderen abgeschiedenen Stoffgruppen stark optisch aktiv (Rechtsdrehung). Dies spricht für die Auffassung, daß auch pflanzliche Harze sowie Terpene als Träger der optischen Aktivität der Erdöle in Frage kommen. —

Kurt Maurer, Jena: „*Synthesen von Aminosäure- und Peptidglucosiden*“.

Im Anschluß an Untersuchungen von Neuberg, v. Euler und Waldschmidt-Leitz über die Reaktion Zucker-Aminosäure und Zucker-Peptid in wäßriger Lösung wird über Synthesen von Aminosäure- und Peptidglucosiden berichtet. Acetohalogenosen werden mit den freien Estern der Aminosäuren umgesetzt, wobei unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Glucosidbindung entsteht. Die Kondensation vollzieht sich auch, wenn reduzierende Tetraacetylglucose mit dem Ester zusammen erwärmt wird. Bei Anwendung von Racematen optisch aktiver Aminosäuren wird durch Glucosidbildung eine Trennung der beiden Isomeren erreicht. Als Beispiele dafür werden *d*-l-Phenylglycinester und *rac*  $\beta$ -Phenylalaninester angeführt. Die Glucoside sind gegen Alkalien empfindlich. Die Verseifung mit Ammoniak in Methanol führt in den meisten Fällen zu sirupösen Glucosiden, die durch Reacetylierung wieder in kristallisierte Derivate übergeführt werden können. Das kristallisierte Sarkosinamidglucosid wird von Hefe nicht angegriffen, aber von Emulsin gespalten, die Bindung ist demnach  $\beta$ -glucosidisch. —

R. Hölzje, Freiberg: „*Die Bildungswärmen anorganischer Phosphine*“.

Die Bildungswärmen der Aluminium-, Titan- und Zinnhalogenide ließen sich durch calorimetrische Bestimmung der beim Anlagern von gasförmigem  $PH_3$  an die Halogenide frei werdenden Wärme messen. Die Bildungswärme der Monophosphine ist bei den Titanhalogeniden größer als bei den Aluminiumhalogeniden, entsprechend der höheren Wertigkeit des Titans. Die Dikomplexe des Titans zeigen erheblich kleinere Bildungswärmen als die Monoverbindungen. Vergleiche der Phosphine mit denen von W. Biltz und Keuncke untersuchten Thiohydraten zeigen, daß erstere stabiler sind als letztere. Diese Erscheinung wird mit der Polarisierbarkeit des  $PH_3$ , die größer ist als die des  $H_2S$ , erklärt. —

Kubelka, Prag: „*Über den Dampfdruck in extrem engen Capillaren*“.

Für extrem enge Capillaren, wie sie in aktiver Kohle, Kieselgel usw. vorliegen, ist die Thomsongleichung in ihrer ursprünglichen Form nicht anwendbar, weil erstens der freie Capillarenquerschnitt durch die Benetzungsschicht merklich verengt wird, und weil zweitens die Benetzungsschicht bei dem stark verminderten Dampfdruck nicht mehr die normale Oberflächenspannung hat. Beide Umstände können mit Hilfe der Gibbschen Adsorptionsgleichung und der London-Polanyischen Benetzungsgleichung quantitativ erfaßt werden; man gelangt auf diese Weise zu einer allgemeinen Form der Thomsongleichung. Bei den allerengsten Capillaren (Durchmesser nahe an den Moleküldimensionen), d. h. also ganz niedrigen Drucken, ist die Benetzungsschicht nicht mehr beständig, und man muß nunmehr so rechnen wie bei einer nicht mehr vollkommen benetzenden Flüssigkeit<sup>o</sup>). —

<sup>o</sup>) Vgl. Ztschr. physikal. Chem. 206, 125 [1932].

<sup>o</sup>) Vgl. Ztschr. Elektrochem. 38, 611.

C. Drucker, Leipzig: „*Innere Reibung von Gasgemischen bei sehr engen Rohrquerschnitten*“.

Es wurden unter völlig gleichen Bedingungen die Reibungskoeffizienten einiger Gase und Gasgemische in einem gewöhnlichen Capillarrohre und einer Filterplatte von weit geringerem Porenquerschnitt gemessen.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei dem kleinen Querschnitt der Einfluß der adsorbierten Wandschicht auf den Reibungskoeffizienten weit stärker hervortritt als bei dem Capillarrohre. —

R. Suhrmann, Breslau: „*Ultrarote Spektraluntersuchungen über die Veränderung des Polymerisationszustandes des Wassers durch gelöste Elektrolyte*“.

Mit der Dissoziation der höher polymerisierten Wassermolekeln durch Auflösen eines im kurzwelligen Ultrarot nicht absorbierenden Salzes geht eine beträchtliche Veränderung des in diesem Spektralgebiet gelegenen Wasserspektrums parallel. Bei einer Gruppe von Salzen, deren typische Vertreter die Alkalichloride sind, treten die Wasserbanden wesentlich steiler hervor und werden nach kurzen Wellen verschoben (Depolymerisationseffekt). Dieser Effekt wird durch Anionen und Kationen verursacht und nimmt im allgemeinen mit zunehmendem Ionenradius zu. Der kurzwelligen Verschiebung ist eine Verlagerung der Wasserbanden nach langen Wellen superponiert (Hydratationseffekt), die hauptsächlich an das Kation geknüpft ist und in einfacher Weise vom Ionenradius und der Wertigkeit abhängt. Sie kann durch die Anlagerung der dissoziierten Wassermolekeln an die Ionen quantitativ gedeutet werden. Den Verlauf des Depolymerisationseffektes in Abhängigkeit vom Ionenradius vermag man qualitativ durch zwei naheliegende Annahmen zu deuten. — Bei einer zweiten Gruppe von Salzen, zu denen z. B.  $MgCl_2$  gehört, ist die Beeinflussung des Wasserspektrums grundsätzlich anderer Natur. Die Wasserbanden werden abgeflacht und stark nach langen Wellen verschoben. Zur Erklärung werden chemische Einflüsse herangezogen. — Es bestehen Zusammenhänge zwischen dem Depolymerisationseffekt und der chemischen Beeinflussung der Wassermolekeln einerseits und dem Hydratationsdruck sowie der Volumenkontraktion des Wassers in der Lösung andererseits. —

Dr. C. Wagner, Jena: „*Über den Mechanismus des Anlaufvorganges von Silber im Schwefel*“.

Beim Erhitzen von Silber in Schwefel entsteht ein dichter Überzug von Silbersulfid. Für den Reaktionsablauf ist eine Diffusion durch die Anlaufsicht notwendig. Es ist möglich, diese Diffusion mit anderen Platzwechselvorgängen im Silbersulfid gedanklich zu verknüpfen. Bei der Elektrolyse von Silbersulfid wandern Silberionen und Elektronen in entgegengesetzter Richtung. Beim Anlaufvorgang wandern Silberionen und Elektronen in äquivalenten Mengen in Richtung Silber  $\rightarrow$  Schwefel, und an der Grenzfläche Silbersulfid—Schwefel findet dann die Neubildung von Silbersulfid statt. Es wird eine Gleichung abgeleitet, um den Umsatz pro Zeiteinheit aus Querschnitt, Dicke der Diffusionsschicht, elektr. Leitvermögen, Überführungszahlen für Silberionen und Elektronen und der Affinität des Vorgangs zu berechnen.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist innerhalb der noch ziemlich weiten Fehlergrenzen befriedigend. Eine gesonderte Diffusion neutraler Silberatome oder Schwefelatome ist zur Zeit nicht nachweisbar. Über weitere Anwendungen und theoretische Folgerungen wird in Kürze berichtet werden. —

Karl Lauer, Prag: „*Die Nitrierung der Aminoanthrachinone*“.

Die Veränderung der dirigierenden Wirkung der Amino-Gruppe in den Monoaminoanthrachinonen geht parallel mit der Dissoziationskonstante des N-Substituenten. Die experimentellen Ergebnisse zwingen zur Annahme, daß Acetylgruppen den negativ-polaren Charakter des Stickstoffs verstärken. —

K. H. Slotta, Breslau: „*Versuche mit Aminoalkoholen*“ (Nach Untersuchungen mit R. Behnisch.)

Die Oxygruppen von Apochinin und Hydrocuprein lassen sich durch die höheren p-Toluolsulfonsäurealkylester besser als durch andere Alkylierungsmittel veräthern. Als versucht wurde, Aminoalkylester der p-Toluolsulfonsäure herzustellen, um in die genannten Chininderivate Aminoalkylgruppen einzuführen.

zeigte sich, daß die Isolierung solcher Ester nicht möglich ist. Aus Alkoholen mit einer primären oder sekundären Amino-Gruppe erhält man bei der Reaktion mit p-Toluolsulfochlorid zunächst immer die entsprechenden Sulfamide und nicht die Ester. Sekundär können diese Sulfamide noch weiter umgesetzt werden: so können durch Substitution der noch freien Hydroxylgruppe durch Chlor Chloralkylsulfamide entstehen. Wenn mit überschüssigem Pyridin als salzsäureabspaltendem Mittel gearbeitet wird, kann in den Aminoalkohol ein Sulfonsäurerest in Amid- und einer in Esterbindung eintreten, aber dieser Ester alkyliert das Pyridin sofort, so daß man z. B. nur das p-Toluolsulfonat eines p-Toluolsulfamidoäthylpyridiniums fassen kann. Mit tertiären Aminoalkoholen entstehen leicht Di-p-toluolsulfonate von tetraalkylierten Piperazinen<sup>7)</sup>. Von aromatischen Oxyaminen erhält man mit p-Toluolsulfochlorid nur dann p-Toluolsulfamide, wenn die Aminogruppe primär ist. Sekundäre und tertiär aromatische Oxyamine, wie z. B. p-Oxydimethylanilin, geben glatt die entsprechenden Sulfonsäurerester. —

H. Zocher, Prag: 1. „Die Perrinsche Lamellenschichtung.“

Der von Perrin beobachtete geschichtete Bau von dünnen Lamellen tritt nur bei Lösungen auf, welche bei denselben Temperatur- und Konzentrationsbedingungen auch in dicker Schicht eine anisotrope („mektische“) Phase erkennen lassen. Besondere Grenzflächenwirkungen außer der Orientierung durch die Grenzfläche sind nicht anzunehmen. Dies wurde gezeigt durch Nachweis der kompletten anisotropen Phase in den von Perrin untersuchten Fällen, durch Nachweis des Perrinschen Phänomens bei Stoffen, von denen diese Phase bekannt war, und bei einer Reihe von Stoffen, an denen beides noch nicht bekannt war. —

2. „Negative Doppelbrechung von Zwischenaggregatzuständen.“

Einige der bei 1. untersuchten anisotropen Phasen zeigen negative Doppelbrechung, die bei manchen stark mit der Konzentration variiert. In letzteren Fällen handelt es sich um das Zusammenwirken einer positiven und einer negativen Komponente verschiedener Konzentrationsabhängigkeit. Zwei solche Komponenten mit verschiedener Temperaturabhängigkeit führen bei dem Zwischenaggregatzustand des Na-Isovalerianats zum Vorzeichenwechsel. Die negativ doppelbrechende Phase der Br- und der Cl-Phenanthrensulfosäure wird wie andere derartige Phasen stark optisch aktiv und wechselt ihr Doppelbrechungsvorzeichen zu positiv, während in den bisher bekannten Fällen dabei das Vorzeichen von positiv zu negativ wechselt. Dies bestätigt die Vorstellung, daß die optische Aktivität dieser Systeme durch eine starke Verdrillung hervorgerufen wird. —

A. Kurtenacker, Brünn (mit K. Matejka): „Über höhere Polythionate.“

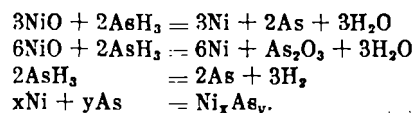
Bei dem Verfahren von Weitz und Achterberg entsteht aus Thiosulfat und Salzsäure in Gegenwart von Kaliumnitrit außer Hexathionat auch Pentathionat. Bei dem Verfahren der Pentathionatherstellung von Raschig aus Thiosulfat und Salzsäure mit arseniger Säure als Katalysator kann aus der Mutterlauge des Pentathionats Hexathionat abgeschieden werden. Die Ausbeute ist gering, sie läßt sich aber durch Erhöhung der Säurekonzentration bedeutend steigern und ergibt dann ein bequemes Darstellungsverfahren für Hexathionat. Steigert man die Säuremenge über eine gewisse Grenze, so entstehen kolloide Lösungen, die nach den Röntgenspektrogrammen der mit Kaliumacetat abgeschiedenen Niederschläge Polythionsäuren mit mehr als sechs Schwefelatomen enthalten. —

R. Scholder, Halle: „Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff auf einige Metallsalze.“

Bei der Einwirkung von  $\text{PH}_3$  und  $\text{AsH}_3$  auf Ni-Salz in Lösung erhält man als Reaktionsprodukt ein Gemisch von Phosphiden bzgl. Arseniden, dessen Zusammensetzung sich mit dem Lösungsmittel stark ändert: aus wäßrig-ammoniakalischer Lösung  $\text{Ni} : \text{P} = 1 : 0,44$  bis  $0,48$ , aus alkoholischer und aus Pyridinlösung  $1 : 0,86$  bis  $1,0$ ; entsprechend mit  $\text{AsH}_3$  aus ammoniakalischer Lösung  $\text{Ni} : \text{As} = 1 : 0,64$  bis  $0,73$ , aus wäßriger (neutraler) Lösung  $1 : 0,76$  bis  $0,84$ , aus alkoholischer

$1 : 0,77$  bis  $0,84$ . Durch fraktionierte Einwirkung wäßriger Salzsäure konnten aus den Reaktionsprodukten die definierten Verbindungen  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{As}$ ,  $\text{NiAs}$  isoliert werden. Bei der Fällung von einer  $\text{Cu(I)Cl}$ -KCl-Lösung mit  $\text{PH}_3$  fällt nicht immer reines  $\text{Cu}_3\text{P}$  aus; des öfteren ist ein niedrigeres Phosphid in kleinerer Menge beigemischt. Bei der fraktionierten HCl-Einwirkung wird  $\text{Cu}_3\text{P}$  nicht nur unter Bildung von  $\text{CuCl}$  und  $\text{PH}_3$  gelöst, sondern teilweise gleichzeitig zu einem höheren Phosphid abgebaut (wahrscheinlich  $\text{Cu}_2\text{P}$ ; bisher gefunden  $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0,47$  mit einem Ausgangsmaterial  $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0,335$ ). Aus ammoniakalischer  $\text{Cu(I)Cl}$ -Lösung fällt mit  $\text{PH}_3$  ein Gemisch niedriger Phosphide aus ( $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0,21$  bis  $0,28$ ), dessen P-Verhältniszahl bei der Säureeinwirkung ebenfalls ansteigt. Aus Cadmiumacetatlösung scheidet  $\text{AsH}_3$  ein Arsen-gemisch aus mit dem Verhältnis  $\text{Cd} : \text{As} = 1 : 0,52$  bis  $0,79$ . Bei der Einwirkung von Salzsäure hinterbleibt stets ein beträchtlicher Rückstand von reinem As.

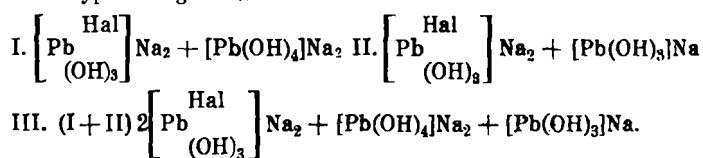
Der Reaktionsverlauf kann am Beispiel von Ni-Salz ( $\text{AsH}_3$ ) durch folgende vier Gleichungen wiedergegeben werden:



Die Versuche machen es wahrscheinlich, daß allgemein die Reaktion zwischen Schwermetallsalzen und gasförmigen Hydriden, die stark reduzierende, aber keine oder kaum saure Eigenschaften haben, primär als Oxydationsreduktionsvorgang verläuft, an den sich sekundär eine Reaktion der „nascierenden“ Elemente miteinander anschließt. Es entstehen dabei anormale Verbindungen von intermetallischem Charakter. —

R. Scholder, Halle: „Über Plumbite.“

Aus Lösungen von  $\text{PbO}$  in konzentrierter Natronlauge mit Zusatz von Alkalihalogenid konnten Verbindungen folgender drei Typen dargestellt werden:



Es sind Halogeno-Hydroxo-Salze mit stark vorherrschender Hydroxogruppe. Beweisend für die Formulierung als Hydroxosalze ist vor allem die stufenweise Entwässerung, bei der bei Typus I bei  $80^\circ$  zunächst anhaftende Feuchtigkeit entweicht, bei  $130^\circ$  die  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Komponente in  $\text{PbO}$  übergeht, bei  $140$  bis  $160^\circ$   $\text{Pb-Hal}$  mit  $\text{NaOH}$  reagiert (es entweicht  $0,5$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) und endlich bei  $250^\circ$  noch  $1\frac{1}{2}$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen ( $\text{PbO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Das von E. Müller<sup>8)</sup> erstmals dargestellte Natriumplumbit muß auf Grund dieser Versuche ebenfalls als Hydroxoverbindung formuliert werden. Dasselbe gilt für das Natriumzinkat und Natriumcuprit, wie durch Entwässerungsversuche bewiesen werden konnte. Natriumzinkat,  $\text{Na}_2(\text{Zn}[\text{OH}])_4$ , verliert bei  $180^\circ$  1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Zn}[\text{OH}]_2 \rightarrow \text{ZnO}$ ). Dann tritt bei  $400^\circ$  keinerlei Änderung ein; über  $400^\circ$  reagiert dann  $\text{ZnO}$  mit  $\text{NaOH}$  langsam zu  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ .

Die Untersuchungen über Cuprite, Cobaltite, Plumbite und Zinkate (es konnten  $\text{Zn}[\text{OH}]_2\text{Ba}$  neu dargestellt werden) ergaben, daß in alkalischer Lösung stets Hydroxoverbindungen vorliegen, die als solche isoliert werden können. Bei verschiedenen hohen Temperaturen gehen diese in die „klassischen“ Zinkate ( $\text{Na}_2\text{CuO}_2$  usw.), komplex-chemisch aufgefaßt in Oxoverbindungen über<sup>9)</sup>. —

A. Müller, Halle: „Über die Inhaltsstoffe der nordischen Mispel (*Viscum album*)<sup>10)</sup>.“

Außer Cholin und dessen Estern konnten aus dem Saft einwandfrei isoliert werden: das Mg-Salz der inaktiven Äthylidenmilchsäure, d-Mannit, freie Essigsäure und freier Äthylalkohol, letzterer allerdings mit Vorbehalt. —

<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 114, 129 [1924].

<sup>9)</sup> Vgl. auch R. Scholder, Angew. Chem. 26, 435 [1932].

<sup>10)</sup> Vgl. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 42, 449 [1932].

<sup>7)</sup> Siehe LIEBIGS Ann. 497, 170 [1932].

K. Rehorst, Breslau: „Über eine eigenartige Isomerieerscheinung<sup>1)</sup>.“ —

H. Wienhaus, Leipzig: „Stereo- und stellungsisomere Menthole.“

Die vielfache Verwendbarkeit des Menthols hat den Ansporn gegeben, diesen Naturstoff synthetisch aufzubauen oder aus anderen Bestandteilen ätherischer Öle durch Umwandlungen zu gewinnen. In hervorragendem Maße hat hier die Stereochemie Aufklärungen gebracht. Bei allen Verfahren entstehen zunächst flüssige Gemische der stereoisomeren p-Menthanole-(3), von denen in den letzten Jahren alle vier Razemate und in den Fällen des Menthols, Neo- und Isomenthols auch die zugehörigen optisch aktiven Formen bekanntgeworden sind. Die festgestellten geringen Unterschiede in den Siedepunkten ermöglichen schon eine Anreicherung der einzelnen Verbindungen aus den Gemischen. Über kristallisierbare Derivate wird vollends das eigentliche Menthol abgetrennt, dem allein — sei es in der linksdrehenden, sei es in der optisch aktiven Form (z. B. aus Thymol) — die bekannte kühlende Wirkung zukommt. Auch die sich anschließende Aufgabe, die anderen stereoisomeren in eigentliches Menthol umzulagern, ist gelöst worden. Aus der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome errechnen sich als mögliche Konfigurationen von o- und m-Menthanol je 28 razem. und 56 optisch aktive und von p-Menthanol 18 inaktive und 20 aktive, im ganzen also 206 Menthanole. Mit dieser Stellungs- und Stereoisomerie kann sich noch Polymorphie verbinden; so sind beim l-Menthanol vier Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten festgestellt. In jeder der drei Reihen sind vom Vortr. gemeinsam mit W. Presting, E. Weinig und W. Eichhorn neue Glieder aus der Zahl der vielen möglichen dargestellt worden, darunter mehrere in kristallisierter Form, und andere, die — nach kristallisierten Derivaten zu urteilen — ebenfalls sterisch einheitlich sind. Die Ausgangsstoffe waren Terpenalkohole und -ketone, Kohlenwasserstoffe, Phenole, Aldehyde, Ester usw. Zur Darstellung dienten die katalytische Hydrierung mit Platin oder Nickel, verschiedenartige Additions- und Aufbaureaktionen sowie Umlagerungen. Einen auffallenden Modergeruch wiesen gewisse tertiäre Menthanole auf, während andere mehr minzig rochen. In einzelnen Fällen ließ sich nach der Herkunft oder nach den physikalischen Eigenschaften eine Entscheidung treffen, ob cis- oder trans-Formen vorlagen. —

O. Krause, Breslau: „Zur Frage der Stabilität keramischer Farbkörper vom Spinelltyp.“ —

W. Böttger: „Methode zur genauen Einstellung von Laugen.“ (Nach Versuchen unter Mitwirkung von Dr. Ohlen-dorf.)

Durch Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat mit einer Spannung von 2 V (einem Bleiakкумулятор nach Foerster) bei Zimmertemperatur kann man eine Lösung von Schwefelsäure herstellen, deren Gehalt sich aus der Menge des abgeschiedenen Kupfers ableiten läßt, wenn die Elektrolyse bis zur praktisch vollständigen Entladung der entstehenden Kuproionen fortgesetzt wird. Es läßt sich leicht erreichen, daß das Kupfer sich in solcher Beschaffenheit abscheidet, daß Oxydation beim Trocknen nicht stattfindet, zumal wenn die Elektrode nach dem Unterbrechen der Elektrolyse mit Aceton gewaschen wird. Es gelingt so leicht, eine  $\frac{1}{3}$ , ja sogar  $\frac{1}{4}$  Lösung ( $\frac{1}{2}$  l) herzustellen. Der mit einer so hergestellten Schwefelsäure ermittelte Titer einer Lauge (unter Anbringung einer experimentell ermittelten Indikatorkorrektur) stimmt bis auf einige Zehntel Promille mit dem durch Titration gegen eine mit reinstem Carbonat eingestellten Säure erhaltenen Titer überein. —

H. Reinhold, Halle: „Thermolyse und Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen.“

Ähnlich wie in homogenen Lösungen traten auch in homogenen Mischkristallen elektrolytisch leitender Salze mit hoher Ionenbeweglichkeit unter dem Einfluß eines Temperaturgefälles Konzentrationsänderungen auf (Ludwig-Soret-Effekt), die unter Umständen recht erhebliche Beträge erreichen; bis zu 30 Mol.-% bei einer Temperaturdifferenz von 160°. Diese partielle Entmischung der Mischkristalle tritt nur dann auf, wenn die relative Beweglichkeit der wandernden Ionen (Überföhrungszahlen) von der Temperatur merklich abhängig ist; sie führt zu einem

stationären Zustand, der dann erreicht ist, wenn die Konzentrations-Temperaturkurven des Mischkristalls mit Kurven gleicher Überföhrungszahlen identisch geworden sind. Diese empirisch gefundene Beziehung zwischen Ludwig-Soret-Effekt und relativer Ionenbeweglichkeit wird theoretisch begründet und erhält ihre quantitative Formulierung:

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta T} = \frac{H_1 \cdot H_2 \ln \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot n_2 \cdot T_2}{n_2 \cdot T_1 \cdot n_1 \cdot T_2}}{T_1 - T_2}$$

( $H_1$  und  $H_2$  = Konzentration der Komponenten 1 und 2 des Mischkristalls,  $\frac{\Delta H_2}{\Delta T}$  = L.-S.-Effekt,  $n_1 T_1$  und  $n_2 T_2$  = Überföhrungszahlen der Kationen 1 und 2 des Mischkristalls bei der Temperatur  $T_1$ .) —

A. Schleede, Leipzig (gemeinsam mit E. Körner und B. Bartels): „Über einige anorganische Luminophore.“

Die Untersuchung befaßt sich mit folgenden Fragen: 1. Ist das als Sidotsche Blende bekannte Zinksulfat und das Zinkoxyd zur Klasse der Lenardschen Erdalkalisulfidphosphore zu rechnen, derart, daß Lumineszenz nur dann auftritt, wenn bei geeigneter Präparation geringe Mengen eines aktivierenden Fremdelementes zugegen sind? 2. Welche Präparationsbedingungen sind erforderlich für die Entstehung der Lumineszenzfähigkeit? — Zur Klärung der ersten Frage wurde eine große Zahl verschiedener Reinigungs- und Herstellungsverfahren durchgeführt. In allen Fällen zeigte das geeignet präparierte Zinksulfid eine hellblaue Fluoreszenz, das Zinkoxyd je nach den Präparationsbedingungen eine grüne, gelbe oder orange Fluoreszenz. Fremdmetallzusätze verändern die Lumineszenzfarbe in charakteristischer Weise. — Bezüglich der zweiten Frage wurde festgestellt, daß die einfache Kristallisation zur Lumineszenzpräparation nicht hinreichend ist. Es muß eine Schmelzkristallisation vorliegen. (Erhitzung bei Gegenwart eines schmelzbaren Salzzusatzes oder Sinterung bei entsprechend höherer Temperatur.)

## Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung vom 11. November 1932.

G. Scheibe, C. F. Linström und F. Povenz, München: „Die Absorption organischer Moleküle im Schumann-ultraviolett.“

Die noch im Quarzultraviolett ausmeßbaren Banden des Methyljodids<sup>1)</sup> und Äthyljodids wurden mit einer Dispersion von etwa 8 A/mm bei 1900 Å ausgemessen. Von 1900 Å ab wurde ein kleiner Flußspatspektrograph verwendet.

Die von Henrici<sup>2)</sup> bei 50 485 Å als diffus angegebene Bande wurde in 10 Linien mit deutlichem Intensitätswechsel aufgelöst, wobei jede 3. Linie intensiv erscheint. Der Abstand beträgt im Mittel 22 cm<sup>-1</sup>, was den von Bennet und Meyer<sup>3)</sup> im Ultrarot gefundenen Abständen nahekommt. Die Feinstruktur gehört sehr wahrscheinlich zu einer Rotation um die C-I-Achse. Bei Äthyljodid (erste Hauptbande: 49 710 cm<sup>-1</sup>) bleibt der Grundtyp des Methyljodidspektrums erhalten, d. h. je 4 Schwingungsbanden mit mittlerem Abstand von 1150 cm<sup>-1</sup> erscheinen, jedoch ist jede wieder in 4 aufgespalten, deren Abstand in der Größenordnung von 240 cm<sup>-1</sup> liegt. Bei den ersten dieser Gruppen ließ sich im Quarzgebiet feststellen, daß die erste Bande diffus ist, die zweite und dritte je wieder in 4 Komponenten aufgespalten sind, deren Abstand etwa 45 cm<sup>-1</sup> beträgt.

Beim tertiären Butyljodid (erste Hauptbande: 49 400 cm<sup>-1</sup>) beträgt der Abstand der erheblich diffuseren Banden etwa 1000 cm<sup>-1</sup>. Dieser Bandenabstand, der zweifellos einer C-H-Schwingung zugehört, erscheint auch wieder bei den Ketonen und Aldehyden.

Beim Aceton (erste Hauptbande: 51 430 cm<sup>-1</sup>) beträgt der Abstand von 5 Banden im Mittel 1160 cm<sup>-1</sup>.

Beim Acetaldehyd (erste Hauptbande: 55 110 cm<sup>-1</sup>) beträgt der Abstand im Mittel 1180 cm<sup>-1</sup>. Während beim Aceton die

<sup>1)</sup> Herzberg u. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, Heft 5 [1930].

<sup>2)</sup> A. Henrici, Ztschr. Physik 77, Heft 1 u. 2 [1932].

<sup>3)</sup> Bennet u. Meyer, Physical Rev. 32, 188 [1928].

<sup>11)</sup> Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1476 [1932].