

Von zwei je genau 10 Pfund schweren Bleimassen wurde die eine verkalkt, wobei sie um ein Zehntel ihres Gewichtes zunahm, also jetzt 11 Pfund wog. Hat sich hierbei nur der Schwerestoff verändert, so ist der Bestand der Bleimasse an materiellen Teilchen der gleiche geblieben. Nun nahm *Langsdorf* von der verkalkten Masse $\frac{10}{11}$, d. h. 10 Pfund, die beiden Stücke hatten also nun die gleiche Schwere, aber in dem verkalkten waren nur $\frac{10}{11}$ von der Anzahl der ursprünglich vorhandenen materiellen Teilchen enthalten, falls die Richtigkeit vorerwähnter Annahme vorausgesetzt wird. Läßt man nun die beiden Bleimassen von derselben Höhe herabfallen, so werden sie dieselbe Geschwindigkeit, die ja nur vom Gewicht abhängig ist, erreichen. Mißt man jedoch M. c., das Produkt aus Masse mal Geschwindigkeit, so muß sich, falls die materiellen Teilchen in den zwei Bleistücken wirklich im Verhältnis 10 zu 11 stehen, ein deutlicher Unterschied zeigen. *Langsdorf* führte diese Messungen aus, konnte jedoch keinerlei Unterschied feststellen. Die Schwerkraft war demnach von der Masse (Materie) nicht unabhängig.

Langsdorf konnte also zwar experimentell die *Grensche Hypothese* nicht bestätigen, er hielt aber, solange der Gegenbeweis nicht erbracht wurde, die Frage nach dem negativen Gewicht für diskutabel. Auch andere Physiker versuchten diese Irrlehre durch das Experiment zu widerlegen. So verwies der Erlanger Physiker *Joh. Tob. Mayer* (1752–1830) darauf, daß unter der Voraussetzung der negativen Schwere des Phlogistons ceteris paribus aus phlogistonhaltiger und phlogistonfreier Materie angefertigte Pendel verschiedene Schwingungszeiten zeigen müßten. Doch konnte auch bei sorgfältigstem Arbeiten keinerlei Unterschied nachgewiesen werden. Ein anderer Physiker, *Karl Friedr. Hindenburg* (1741 bis 1808), zeigte (1790) die Unhaltbarkeit der Deutung der Experiemente, auf die sich *Gren* bei Aufstellung seiner Hypothese stützte. Vor allem betonte *Hindenburg* die Notwendigkeit, bei physikalischen Messungen Temperatur- und Volumen-Veränderungen der zu wägenden Körper aufs genaueste zu beachten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Herbsttagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Köln, 20. bis 22. Oktober 1933.

W. Dilthey, Bonn: „Zur Kenntnis aromatischer Fünfringketone.“

Das von *Ziegler* und *Loewenstein* fast gleichzeitig entdeckte Tetraphenylcyclopentadienon (I) ist dunkelrot. Diese Farbe ist an die drei Lückenbindungen geknüpft; denn jede Addition (z. B. H_2O , H_2 , Cl_2) bedingt Entfärbung. Sogar die Aufnahme nur eines H-Atoms bewirkt Übergang in einen nahezu farblosen, allerdings dimolekularen Stoff (Pinakon?). Nur bei Addition von Säure (konz. H_2SO_4) tritt Farbvertiefung in Violettblau ein. Die Addition konzentrierter Säuren besteht ebenfalls in der Aufnahme nur eines H-Atomes (am Sauerstoff), aber mit ionogener Wirkung (bathochromer Effekt der Ionogenese). Als Zentralatom des positiven Ions kommen zunächst die C-Atome 1 und 3 in Betracht. In diesem Falle müßte sich jedoch bei Einführung von Auxochromen die Halochromie wie bei einem Dibenzalaceton ändern. Methoxyl in p-Stellung wirkt aber hypsochrom (II). Im 2-Phenylkern wirkt Methoxyl dagegen bathochrom (III); das 2-C-Atom ist somit wahrscheinlich als Zentralatom anzusprechen. Als Salzform kommt auch (IV) in Betracht, wobei eine 1,4-Addition stattfinde. Die Cyclopentadienone sind den *Diels-Alderschen* Diensynthesen zugänglich; die entstehenden Endocarbonylverbindungen spalten leicht CO bzw. H_2CO ab unter Bildung hochphenylierter Benzolabkömmlinge¹⁾.

¹⁾ Vgl. *Dilthey, Schommer u. Tröskens*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1627 [1933].

Diesen Einwendungen von seiten der Physik her konnten die Anhänger des negativen Gewichtes nichts Stichhaltiges entgegensetzen; *Gren* versuchte zwar sich durch eine Hilfshypothese zu retten, indem er die Gravitation in Gewicht und niederdrückende Kraft zerlegte, wobei dann nur das Gewicht vom Phlogiston beeinflußt wäre, nicht aber die niederdrückende Kraft; aber er schien selbst einzusehen, daß diese Hypothese doch allzu gekünstelt sei. Er gab die Lehre vom negativen Gewicht „auf eine sehr rühmliche, bisher noch seltene Art“ auf (1790).

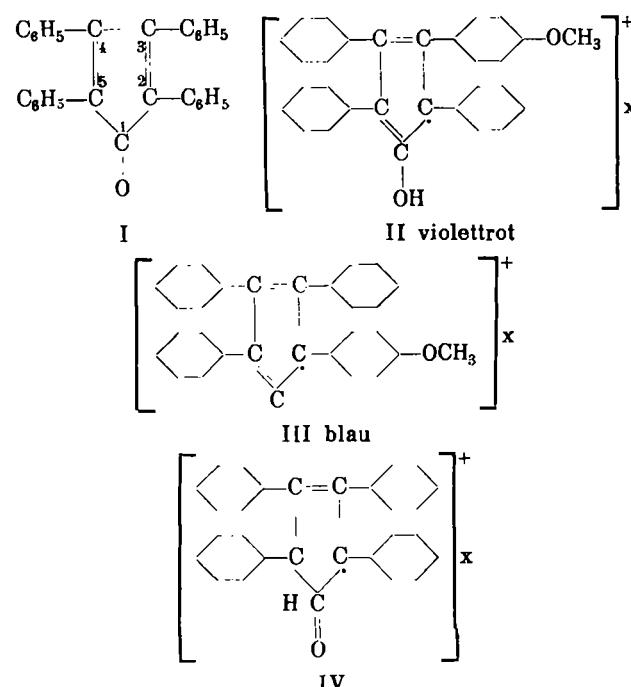
Ein anderer Anhänger der Lehre vom negativen Gewicht des Phlogistons war der Langensalzaer Apotheker *Joh. Chr. Wiegbleb* (1732–1800), der die Richtigkeit der physikalischen Experimente zwar nicht bezweifelte, jedoch annahm, daß die aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen falsch seien. Er wunderte sich, daß ihre Anhänger diese Lehre wieder verlassen hatten, tat dies allerdings einige Jahre später selbst.

Noch einmal erschien das negative Gewicht als später Nachzügler von kurzer Lebensdauer, diesmal nicht dem Phlogiston, sondern der Wärme zugeordnet (1793). *Hildebrandt* (1764–1816) suchte hierin die Erklärung für die Fähigkeit der Wärme, auf die Stoffe verflüchtigend zu wirken.

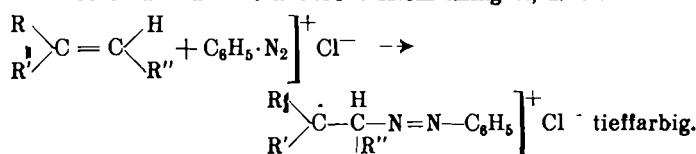
Die Anschauung vom negativen Gewicht des Phlogistons wurde also nur von wenigen Forschern vertreten. Die größte Zahl derer, denen diese Theorie zugeschrieben wird, entwickelten eine andere, die auf der falschen Verknüpfung richtiger Beobachtungen beruhte und aus der damals noch bestehenden Unsicherheit der Unterscheidung zwischen spezifischem und absolutem Gewicht verständlich ist.

Zur Erklärung der Gewichtsvermehrung der Metalle beim Verkalken wurden im Zeitalter der Phlogistik auch andere Deutungsweisen als die oben angeführten herangezogen. Doch gehören diese nicht mehr in den Rahmen dieses Aufsatzes, der nur zur Klärung der Frage vom negativen Gewicht beitragen will. [A. 92.]

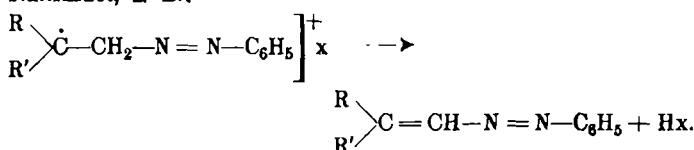
R. Wizinger, Bonn: „Über den Mechanismus der Kupplung mit Diazoniumsalzen.“



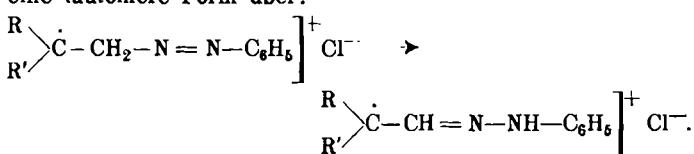
addieren können, aber auch gleichzeitig schwach entwickelte Fähigkeit zur ionoiden Addition besitzen²). Die Kuppelung mit Diazoniumsalzen verläuft völlig gleichartig wie die anderen Substitutionsprozesse, z. B. die Halogenisierung oder die Nitrierung. Das Anion des Diazoniumsalzes addiert sich ionoid an das eine (positiviert) C-Atom, während sich der Diazoniumrest koordinativ an das andere C-Atom anlagert, z. B.:



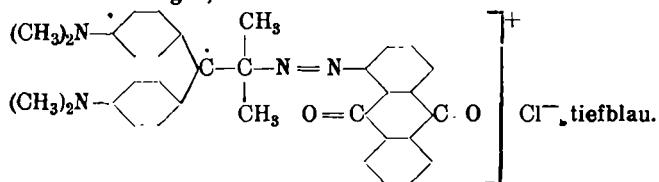
In diesen salzartigen Additionsverbindungen wird unter dem induzierenden Einfluß des positiven α -C-Atoms der Wasserstoff am β -Atom leicht beweglich, so daß nun in vielen Fällen selbsttätig Abspaltung von Säure und Bildung eines Azofarbstoffes stattfindet, z. B.:



Es wurden sowohl eine größere Zahl der salzartigen Zwischenprodukte wie der freien Äthylenazofarbstoffe gefaßt. Wahrscheinlich gehen die primären Additionsverbindungen leicht in eine tautomere Form über:



Daß aber die Anlagerung zunächst in der angegebenen Weise stattfindet, ergibt sich aus der Tatsache, daß auch manche in β -Stellung substituierte Äthylen, bei denen eine Umlagerung ausgeschlossen ist, solche tiefblauen Additionsverbindungen zu liefern vermögen, z. B.:



Die Bildung des ionoiden Zwischenproduktes und damit die Kuppelung erfolgt um so leichter, je positiver das α -C-Atom ist. Stärker positiviert Äthylen kuppeln bereits mit diaziertem Anilin rasch und vollständig. Einführung von Arylen, Halogen, negativierenden Gruppen ($-\text{NO}_2$, $-\text{COR}$) in die β -Stellung setzt die Kuppelfähigkeit herab. Die Untersuchung wurde auf eine größere Zahl nichtcyclischer und cyclischer Äthylen-derivate ausgedehnt. Sehr interessant sind die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe sowohl bei den freien Äthylenazofarbstoffen wie ihren Säureadditionsprodukten. Die schönen Beobachtungen von K. H. Meyer, W. König, E. Rosenhauer stellen bemerkenswerte Grenzfälle dar. —

K. Clusius und I. Gaebe, Göttingen: „Über den durch Jod katalysierten Zerfall von Aldehyden.“

Gasförmiger Formaldehyd, Propionaldehyd, n- und iso-Butylaldehyd sind in der Quarzbirne zwischen 300 und 450° völlig stabil, falls kein Katalysator anwesend ist. Dagegen verläuft bei Gegenwart von etwa 2 bis 5% Joddampf eine sehr flotte Zersetzung der Aldehyde in homogener Phase, wobei jedes Aldehydmolekül in CO und einen gesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt. Nur Formaldehyd wird nicht angegriffen. Dieser Befund steht in auffälliger Parallele zu dem früher untersuchten Verhalten von Äthern (mit Ausnahme von Dimethyläther zerfallen alle Äther in Gegenwart von Jod). Die Tatsache, daß die Aktivierungswärme für diese Reaktion in der Nähe der Dissoziationswärme des Jods liegt, gibt einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus. Offenbar findet beim Zusammenstoß eine Jodmoleküls, dessen Schwingungsenergie stark angeregt ist, mit einem Aldehydmolekül das an der Aldehydgruppe sitzende Wasserstoffatom Gelegenheit, zu dem

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 469 [1931].

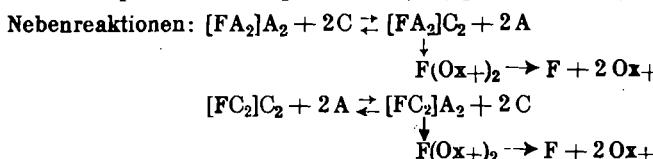
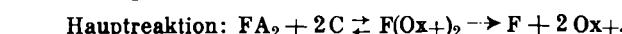
benachbarten C-Atom überzugehen. Wenn für diesen Vorgang Jodmoleküle, deren Schwingungsenergie fast bis zur Dissoziation angeregt ist, besonders günstig sind, so wird verständlich, daß die Aktivierungswärme einen in der Nähe der Dissoziationswärme des Jods liegenden Wert besitzen muß. —

K. Clusius und A. Perlick, Göttingen: „Über die Natur der Umwandlung des festen Methans bei 20,4° abs.“

Bei 20,4° abs. springt die Molwärme des Methans von 81 auf 13 cal; Ermittlung der Verschiebung der Übergangstemperatur mit dem Druck ergab, daß sie durch 187 kg/cm² um 1° steigt. Mit Hilfe der erhaltenen Daten wurde eine von Ehrenfest aufgestellte thermodynamische Beziehung, deren Bedeutung bei Phasenumwandlungen zweiter Ordnung³⁾ der bekannten Clausius-Clapeyron'schen Gleichung entspricht, und die es gestattet, aus der Druckverschiebung der Umwandlungs temperatur und dem Sprung der spez. Wärme die Unstetigkeit der Volumenkurve bei der Umwandlungs temperatur zu berechnen, nachgeprüft und unter Heranziehung der von Heuse ermittelten Volumenwerte bestätigt. Damit ist bewiesen, daß es auch im festen Zustande Phasenumwandlungen höherer Ordnung gibt. —

H. Albers, Hamburg: „Über die Zwischenverbindungen bei der asymmetrischen Synthese des Mandelsäurenitrils mit Hilfe von Emulsin.“

Mittels Schnelldialyse durch eine rotierende Pergamentmembran hergestellte sehr haltbare und reine Lösungen der „Oxynitrilese“ ermöglichen eine kinetische Analyse des Reaktionsweges bei der Bildung von rechtsdrehendem Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Emulsin. Die Aktivitäts-pH-Kurve der Oxynitrilese zeigt drei Maxima, deren Lage und relative Höhe von der Reinheit des Ferments und der Konzentration der Substrate unabhängig ist. Die Form der Kurve ist durch die pH-Abhängigkeit der Menge des in der Carbonylform vorliegenden Aldehyds bedingt. Die Höhe der Ultraviolet-Absorptionsbanden des Benzaldehyds zeigt bei drei bestimmten pH-Werten, die an denselben Stellen liegen wie die Wirksamkeitsoptima der Aktivitäts-pH-Kurve, ein Maximum. Spektrographischen Untersuchungen der Fermentpräparate zufolge wird der Benzaldehyd durch alle Reinigungs vorgänge hindurch von der Oxynitrilese außerordentlich stark festgehalten. Die asymmetrische Synthese des (+)-Mandelsäurenitrils verläuft über Zwischenverbindungen. Die Anzahl n der mit dem Ferment F zu einer Zwischenverbindung verbundenen Moleküle Aldehyd (A) und Blausäure (C) kann bestimmt werden, indem Aktivitäts-pH-Kurven konstruiert werden aus Versuchen, in denen die Konzentration je eines Teilnehmers konstant gehalten wird⁴⁾. Danach geht die Synthese über drei Reaktionswege:



L. Dede, Bad Nauheim: „Zur Kenntnis der optisch stark drehenden Komplexen Metallweinsäuren.“

Untersuchung der Änderung von Drehung und Lichtabsorption von Weinsäure, Weinsäurediäthylester, Diäthoxybernsäure, Monochlorbernsäure u. a. durch Schwermetallsalze ergibt als Ursache für die Drehungsänderung die Bildung innerer Metallkomplexe, an der die Carboxyl- und Hydroxylgruppe beteiligt sind. —

G. Schiemann und S. Kühne, Hannover: „Zur Kenntnis der Nitrocellulosen.“

Für verschiedene Cellulosematerialien wird der Zusammenhang zwischen Wassergehalt der Nitriertsäure und Stickstoffgehalt, Löslichkeit und Viscosität der Nitrocellulosen untersucht⁵⁾. Die Nitrierung verläuft bei wasserarmer Nitriertsäure sehr rasch. Der Stickstoffgehalt geht mit steigendem Wasser-

³⁾ Vgl. die von Ehrenfest, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. 36, 153 [1933], durchgeführte Erweiterung des Phasenbegriffs.

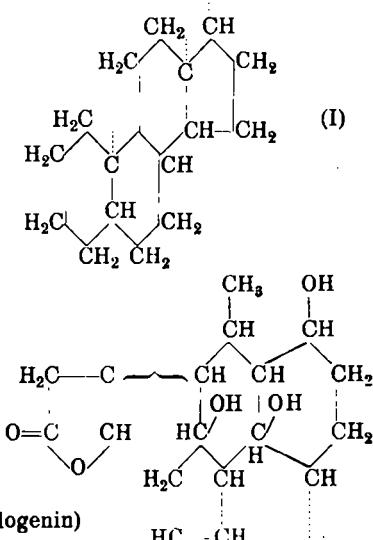
⁴⁾ Vgl. Ztschr. physiol. Chem. 218, 113 [1933].

⁵⁾ Lunge u. Berl., Ztschr. angew. Chem. 14, 483 [1901].

gehalt der Mischsäure durch ein flaches Maximum; der Abfall im Gebiet sehr wasserarmer Säuren (0,9 bis etwa 3% Wasser) beruht vielleicht darauf, daß durch größere Quellung in der konzentrierten Säure der Angriff des Faserinnern verhindert wird. Vollständige Löslichkeit in Äther-Alkohol (4 : 3) fand sich nur in einem sehr beschränkten Gebiete zwischen 11,7 und 12,7% N. Für das gleiche Cellulosematerial fällt die Viscosität der Nitrate in Acetonlösung mit abnehmendem N-Gehalt. Anwendung der Staudingerschen Viscositätsgesetze auf Messungen an 0,005 grundmolaren Lösungen ergaben für hochnitrierte Produkte Molekulargewichte von etwa 200 000—300 000 (Polymerisationsgrad $n = 800$ —1000), für niedriger nitrierte Produkte wesentlich geringere Zahlen (bis $n = 120$). Nitrocellulose aus Transparit ist auch bei hohem N-Gehalt (über 13,5%) niedrig viscos ($n = 160$). —

R. Tschesche, Göttingen: „Zur Kenntnis der pflanzlichen Herzaffie.“

In der Wurzel einer afrikanischen Gomphocarpusart finden sich zwei zur Gruppe der pflanzlichen Herzgifte gehörende Glucoside, Uzarin und Uzaren, die bei der Spaltung mit Säuren Dianhydro-uzarigenin $C_{22}H_{30}O_3$ und Glucose entstehen. Die katalytische Hydrierung des Dianhydro-uzarigenins führt zu zwei Hexahydro-dianhydro-uzarigeninen, in denen die sekundäre OH-Gruppe durch Chronsäure zur Ketogruppe oxydiert werden kann. Durch Clemmensen-Reduktion entstehen aus diesen Ketonen zwei isomere gesättigte Lactone, von denen eines mit dem vor kurzem von Jacobs und Bigelow dargestellten Oktahydro-trianhydro-periplogenin identisch ist. Das Uzarigenin muß also dasselbe C-Gerüst enthalten wie die Genine der anderen Herzgifte, Strophanthidin, Periplogenin usw. Zusammen mit H. Knick konnte weiter gezeigt werden, daß Dianhydro-uzarigenin bei der Se-Dehydrierung nach Diels einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ liefert. Dieser ist identisch mit einem Kohlenwasserstoff, der zuerst von Diels durch Dehydrierung des Cholesterins, später auch aus dem Ergosterin und der Cholatriensäure gewonnen wurde, und für den die Konstitution eines Cyclopenteno-phenanthrens oder eines Methylderivates davon erwogen wird. Dann wäre aber auch für die Genine der pflanzlichen Herzgifte dieselbe Ringanordnung anzunehmen, wie sie in den Sterinen, Gallensäuren und Sexualhormonen vor kommt (I). Die von Jacobs aufgestellte Formel (II) für die Genine der Herzgifte scheint also noch der Abänderung zu bedürfen, da aus ihr die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ nur schwer erklärt werden kann.



E. Fernholz, Göttingen^{a)}): „Verwandtschaft zwischen tierischen und pflanzlichen Sterinen?“

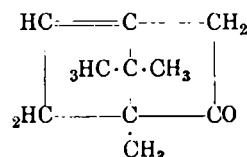
Cholesterin, Ergosterin und Stigmasterin, $C_{28}H_{48}O$, d. h. das Sterin der höheren Pflanzen, enthalten dasselbe System von vier kondensierten Ringen. —

F. Reinartz, Aachen: „*Neuere Arbeiten über die Pharmakologie des Camphers und seiner Derivate.*“

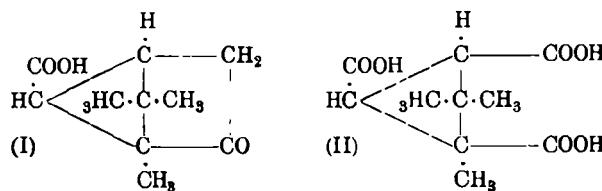
Fußend auf Arbeiten von Joachimoglu haben japanische Forscher (Tamura, Uchida, Kihara, Ishidate) die Meinung aus-

⁶⁾ Vgl. LIEBIGS Ann. 507, 128 [1933].

gesprochen, daß die herzstimulierende Wirkung beim Campher nicht auf diesen selbst, sondern auf eins oder mehrere seiner Umwandlungsprodukte im Organismus zurückzuführen sei. Das von *Schniedeberg* aus dem Harn camphervergifteter Hunde isolierte Campherol besteht nach *Asahina* und *Ishidate* aus 5-Oxy-campher und geringen Mengen 3-Oxy-campher, d. h. Campher wird in ortho- und para-Stellung zur Carbonylgruppe oxydiert. Vortr. hat zunächst untersucht, ob diesem Abbau ein allgemeines Gesetz zugrunde liegt. Stoffwechselversuche mit Epicampher (3-Oxo-camphan) und Campherchinon (2,3-Dioxo-camphan) zeigten, daß tatsächlich die Oxycampher die harn-fähigsten Stoffe darstellen und aus den Monoketonen durch Oxydation hauptsächlich in para-Stellung, aus den Diketonen durch Reduktion entstehen; Epicampher wird demnach vom Organismus zu 6-Oxy-epi-campher und Campherchinon zu Oxaphor (3-Oxy-campher und 2-Oxy-epi-campher) abgebaut. Weder Oxaphor noch die beiden Komponenten zeigen eine herzstimulierende Wirkung. Der von *Heinz* am Atemzentrum festgestellte Antagonismus zwischen Oxaphor und Campher konnte nicht bestätigt werden: Oxaphor sowohl wie seine beiden Bestandteile steigern die nach Morphin stark gesunkene Atemfrequenz beim Kaninchen genau wie der Campher selbst. Nach Auffassung der japanischen Forscher ist die cardiotonisch wirkende Substanz in einem Umwandlungsprodukt des 5-Oxy-camphers zu suchen. Der von ihnen durch ganz milde Oxydation des 5-Oxy-camphers mit Bichromat-Schwefelsäure gewonnene sogenannte Vitacampher mit sofortiger inotroper Wirkung auf das normale Froschherz enthält neben 5-Oxo-campher geringe Mengen einer Brom und Permanganat entfärbbenden Substanz, der wahrscheinlich die enorme physiologische Wirkung zukommt und der die Japaner folgende Konstitution zuschreiben:



Nach Untersuchungen des Vortr. gemeinsam mit W. Zanke ist jedoch die hieraus mit Permanganat entstehende Säure vom Schmelzpunkt 251° nicht, wie nach obiger Formel zu erwarten wäre, eine Diketocarbonsäure der Bruttoformel $C_{10}H_{14}O_4$, sondern eine Mono ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$. Mit rauchender Salpetersäure läßt sich die Ketosäure zu einer Tricarbonsäure $C_{10}H_{14}O_6$ oxydieren, die nach ihrer Bruttoformel noch einen Ring enthalten muß. Wahrscheinlich liegt hier eine Ringverengung vom Fünf- zum Vierring vor, und zwar so, daß der Monocarbonsäure die Formel I und der Tricarbonsäure die Formel II zukommt:



Ob diese Ringverengung erst bei der Permanganatoxydation auftritt oder schon im Vitacampher vorliegt — in diesem Falle müßte der Vitacampher der Aldehyd der Monoketosäure sein —, müssen die weiteren Untersuchungen zeigen. —

W. Geilmann, Hannover: „Die analytische Chemie des Rheniums“.⁷ — W. Biltz, Hannover: „Über Oxyde und Chloride des Rheniums“.⁸ — A. von Antropoff, Bonn: „Über die Adsorption von Stickstoff durch Kohle bei hohen Drucken“ (nach Versuchen mit F. Steinberg)⁹.

⁷⁾ Vgl. *Geilmann* u. *Hurd*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **214**, 260 [1933], und frühere Mitteilungen daselbst; ferner *Geilmann*, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 243 [1931].

⁸⁾ Vgl. *Billz*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 214, 225, 239 [1933]; *Geilmann* u. *Wrigge*, ebenda 214, 248 [1933]; *Geilmann*, *Wrigge* u. *Billz*, ebenda 214, 244 [1932]; *Angew. Chem.* 46, 224 [1933].

⁹⁾ Vgl. Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **39**, 616 [1933].

A. von Antropoff, Bonn: „Mitteilung über den Stand der Versuche zur Gewinnung von Edelgasverbindungen“ (nach Versuchen mit Weil, Frauenhof und Krüger¹⁰).

Die Bildung von Edelgasverbindungen mit negativen Elementen ist theoretisch möglich, experimentell sind noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft. Im Laufe des letzten Jahres durchgeführte Untersuchungen haben die früheren Beobachtungen bestätigt, auch wenn statt der metallischen Innenelektroden stille Entladungen eine Ozonröhre angewandt wurden. In der leichtesten Fraktion des kondensierten Chlors wurden bis $0,4 \text{ cm}^3$ oder 20% des verschwundenen Kryptons wiedergefunden. Da es sich bei einem Partialdruck von $0,1 \text{ mm}$ kondensiert hat, muß das Krypton durch Adsorption, als Molekülverbindung oder chemisch gebunden sein. Da an Chlor oder Chlorwasser ohne Entladung keine Bindung erfolgt, stoßen die beiden ersten Erklärungen auf Schwierigkeiten. Untersuchungen in einer neuen Apparatur ohne gefettete Hähne und Schläuche lassen eine Entscheidung erwarten.

Eucken hält in der Aussprache nach dem gegenwärtigen Stand der Theorie auch die Bildung einer homöopolaren Verbindung für unmöglich. —

W. Schröder, Aachen: „Über das ternäre System $\text{Ce}(\text{III})\text{-Sulfat-Alkalisulfat-Wasser}$ ¹¹.“

In dem System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tritt als einziges Doppelsalz das Salz mit dem Molekularverhältnis 1:1 auf, das so schwer löslich ist, daß bei allen Temperaturen kein anderes Salz rein als Bodenkörper erscheinen kann. K_2SO_4 bildet mit Cerosulfat außer den schon bekannten Doppelsalzen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $2\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-3K}_2\text{SO}_4$ nur das Salz $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-4K}_2\text{SO}_4$. Das 2:3-Salzfeld beansprucht bei 0° fast den gesamten Salzmischungsbereich des Diagramms, keilt aber bei etwa 28° aus. An seine Stelle schiebt sich das Feld des 1:1-Salzes, das in dem gesamten Temperaturbereich $0\text{-}100^\circ$ ebenso wie das 1:4-Salz existenzfähig ist und dessen bei 0° schon schmales Feld vollständig zur K_2SO_4 -Seite wegdrängt. Das Doppelsalz mit dem Molekularverhältnis 1:2 tritt nicht auf, vor allem nicht das in den Lehrbüchern als besonders charakteristisch für die Lanthaniden beschriebene Doppelsalz 1:3. Bei Ce ist vielmehr das Molekularverhältnis 1:4 begünstigt; in dem System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ konnte neben dem in verschiedenen Hydratationsstufen auftretenden 1:1-Doppelsalz das gleiche 1:4-Salz entdeckt werden. —

A. Benrath, Aachen: „Mischkristalle in der Vitriolreihe¹².“

Die Polythermen zwischen 0° und 100° der Systeme: $\text{MnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden gezeigt. Völlig mischbar sind die Salzpaare $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ - $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ - $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und wahrscheinlich auch $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ - $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Die übrigen Salzpaare weisen Mischungslücken auf, die um so größer sind, je unähnlicher die Salze einander sind. —

W. Biltz, G. Rohlfss und H. U. v. Vogel, Hannover: „Bau und Verwendung eines Hochtemperaturcalorimeters.“ (Vortrag von v. Vogel.)

Ein offenes Hochtemperaturcalorimeter ist für viele, z. B. bromhaltige Lösungsmittel, nicht ohne weiteres verwendbar und hat ferner bei Lösungsversuchen den Nachteil, daß u. U. durch Verdampfen von Lösungsmittel und Entweichen von Gasen sehr große Korrekturen nötig werden. Auf Vorschlag von W. Biltz hat G. Rohlfss¹³) ein mit Paraffinöl beschicktes, isotherm arbeitendes Untertauchcalorimeter gebaut, dessen Reaktionsraum verschlossen ist. Die Reagenzien befinden sich in zugeschmolzenen Gläsröhren, die bis zu 20 at bei 90° verwendet wurden. Ein solches Calorimeter liefert die Bildungswärmen beispielsweise von intermetallischen Verbindungen ohne weiteres frei von Korrekturen als Differenzen der

¹⁰) Vgl. von Antropoff, Frauenhof u. Krüger, Naturwiss. 21, 315 [1933]. Von Antropoff, Weil u. Frauenhof, ebenda 20, 688 [1932]. Von Antropoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 213, 208 [1933].

¹¹) Die Arbeit erscheint demnächst in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

¹²) Die ausführliche Veröffentlichung wird demnächst in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen.

¹³) Vgl. Diplomarbeit, Hannover 1932.

in der Glasbombe entwickelten Wärmemenge beim Lösen des Metallgemisches und beim Lösen der Legierung. Zur Erprobung der Zuverlässigkeit wurden einige von W. A. Roth auf anderem Wege bestimmte Reaktionswärmen neu gemessen. Die erste Anwendung fand das Calorimeter zur Bestimmung der Bildungswärmen goldhaltiger intermetallischer Verbindungen (H. U. v. Vogel). —

H. Remy, Hamburg: „Die Zustandsdiagramme der Systeme $\text{MgF}_2\text{-KF}$ und $\text{MgF}_2\text{-RbF}$.“

Untersuchungen an Schmelzen bestätigen die Voraussage von Doppelverbindungen nach den von Remy und Pellens¹⁴) entwickelten Vorstellungen auf Grund der Kosselschen Theorie. Es ergab sich die Existenz der Verbindungen KMgF_3 , K_2MgF_4 , RbMgF_3 und Rb_2MgF_4 . —

P. Pfeiffer, Bonn: „Neuere Ergebnisse der Brasilin- und Hämatoxylinforschung¹⁵.“

A. Eucken und K. Weigert, Göttingen: „Die innere Rotationswärme des Äthans¹⁶.“

Es handelt sich um einen Beitrag zu der Frage, ob die beiden CH_3 -Gruppen des Äthans völlig frei gegeneinander rotieren oder ob gewisse Lagen infolge von Kraftwirkungen zwischen den H-Atomen bevorzugt sind, d. h. ob man das Modell eines „gehemmten Rotators“ vor sich hat. Eine Entscheidung wird herbeigeführt: 1. durch theoretische Berechnung des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärmen eines gehemmten Rotators¹⁷); 2. durch Messungen der Molwärme des Äthans, die im Anschluß an Messungen von Eucken und Parts¹⁸) bis zu einer Temperatur von -130° hinab ausgedehnt wurden. Letzteres war wegen der Kleinheit der Dampfdrucke des Äthans nicht mittels einer der üblichen Methoden möglich, jedoch gelang es indirekt, durch Messung der Wärmeleitfähigkeit zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Die Äthanmolekel verhält sich in der Tat wie ein gehemmter Rotator; der Unterschied zwischen der Lage größter und kleinster potentieller Energie der beiden CH_3 -Gruppen beträgt etwa 320 cal. —

E. Bartholomé, Göttingen: „Über die Natur der Atomverkettung in den Halogenwasserstoffen auf Grund von Intensitätsmessungen der ultraroten Absorption¹⁹.“

Von den Grenzfällen einer rein homöopolaren oder heteropolaren Bindung abgesehen, ist eine Entscheidung über den Bindungscharakter oft nicht leicht. Die Spektroskopiker nehmen als Kriterium das Verhalten bei adiabatischem Trennen der Kerne; auch das Dipolmoment läßt Rückschlüsse über die Natur der Atomverkettung zu. Um einen Zusammenhang zwischen den beiden Kriterien herstellen zu können, ist es notwendig, die vollständige Abhängigkeit des Momentes μ vom Kernabstand r zu kennen. Die Intensität der ultraroten Grundschwingungsbande liefert die Größe $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$. Diese Größe besitzt bei HCl den Wert 0,086 e, bei HBr 0,075 e, bei HJ 0,033 e. Theoretisch kann man in drei Grenzfällen etwas über die Funktion μ sagen: bei kleinen r wird für sie ein r^3 -Gesetz abgeleitet; für große r gibt der heteropolare Fall den Wert $e \cdot r$, der homöopolare Fall den Wert 0. Vergleicht man die experimentell bestimmten Werte von μ_0 und $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ mit den theoretisch möglichen μ -Kurven, so folgt, daß in den Halogenwasserstoffen eine stark homöopolare Bindung vorliegen muß. Durch Heranziehung der Intensitäten der ersten Obertöne läßt sich die Lage der Gleichgewichtspunkte auf der μ -Kurve noch genauer festlegen. —

W. Brüll, Göttingen: „Solvate des Jods im Gaszustand.“

Die in den braunen Jodlösungen vorliegenden Solvate des Jods sollten einen merklichen Dampfdruck haben, d. h. es sollte auch im Dampfzustand eine Verbindungsbildung zwischen

¹⁴) Remy u. Pellens, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 862 [1928].

¹⁵) Vgl. Pfeiffer, Hilpert u. Schneider, Journ. prakt. Chem. (N. F.) 137, 227 [1933] und frühere Mitteilungen daselbst.

¹⁶) Die Arbeit erscheint demnächst in der Ztschr. physikal. Chem. Abt. B.

¹⁷) E. Teller u. K. Weigert, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1933, 218.

¹⁸) Eucken u. Parts, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 20, 184 [1933].

¹⁹) Die Arbeit erscheint demnächst in der Ztschr. physikal. Chem. Abt. B.

Jod und den Dämpfen braun lösender Lösungsmittel stattfinden. Frühere Untersuchungen von anderer Seite haben das Gegen teil ergeben; sind aber auch bei relativ hohen Temperaturen ausgeführt worden. Eigene Messungen der Sättigungskonzentration von festem Jod in der Gasphase nach dem Durchströmungsverfahren bei 34,88° und 46,00° ergaben, daß die Sättigungskonzentration in Luft, N₂, O₂, CH₄ und CO innerhalb der Versuchsfehler von etwa 0,3% gleich ist. Bei Zusatz von Dämpfen violett lösender Lösungsmittel (CS₂, Chloroform, CCl₄, Hexan) zum Gasraum (N₂) ist die Sättigungskonzentration dieselbe wie in den erwähnten Gasen, bei Zusatz von Dämpfen braun lösender Medien werden dagegen die Dämpfe von dem festen Jod mehr oder weniger aufgenommen, und aus der Gasphase scheiden sich braune, aus Jod und Lösungsmittel bestehende Produkte aus. Bleibt man jedoch bei Zusatz von Ätherdampf unter einem gewissen Partialdruck des Äthers, so treten derartige Komplikationen nicht auf, und man erhält quantitativ verwertbare Meßresultate: in relativ langsam Reaktion werden je nach der Ätherkonzentration und der Temperatur 4 bis 8% Jod über den normalen Partialdruck hinaus aufgenommen. Die Bildung einer Verbindung J₂ · C₄H₁₀O im Gasraum läßt die Erscheinungen deutlich. —

R. Fricke, Greifswald: „Über Energieinhalt, Teilchendimensionen und Gitterdurchbildung aktiver Berylliumoxyde²⁰⁾“ (nach Versuchen zusammen mit J. Lüke).

Bei verschiedenen Temperaturen durch Entwässerung ein und desselben metastabil kristallisierten Berylliumhydroxydpräparates gewonnene Berylliumoxyde zeigten calorimetrisch einen um so höheren Wärmeinhalt, je niedriger die Herstellungstemperatur war. Der Energieunterschied zwischen dem bei 1300° resp. 400° hergestellten Präparat betrug 1,4 kcal pro Mol.

Röntgenographischen Untersuchungen zufolge sind bestimmte Interferenzen bei höheren Ablenkungswinkeln verbreitert. Auswertung der Verbreiterungen nach M. von Laue ergab, daß die Teilchen auf der c-Achse des hexagonalen Berylliumoxyds senkrecht stehende Plättchen vorstellten. Die mittlere Teilchengröße nahm mit fallender Herstellungstemperatur ab. Die gefundenen Dimensionen betrugen in Richtung der c-Achse zwischen 60 und 20 Å und in Richtung des Plättchendurchmessers (a-Achse) zwischen 220 und 100 Å. Die pro Interferenz ausgestrahlte Gesamtintensität nahm mit steigendem Energieinhalt der Präparate ab, und zwar bei derselben Interferenz um so stärker, je höher die Ordnung der Reflexion war; hieraus wird im Sinne von Hengstenberg und Mark und in Analogie zum Debye-Wallerschen Temperatureffekt auf Vorliegen von Gitterstörungen bei den energiereichenen Präparaten geschlossen (Vorliegen „aufgerauhter“ Netzebenen). — Elektroneninterferenzaufnahmen von sehr dünnen Schichten der Oxyde ergaben für die energiereichenen Präparate wieder ein verstärktes Abfallen der Intensität der Interferenzen höherer Ordnung. Dabei ordneten sich die Kristallchen auf der als Unterlage dienenden sehr dünnen Kollodiumbaut so an, daß ihre c-Achse auf der Haut senkrecht stand. Durch diesen Befund werden die Ergebnisse der Berechnungen an den Röntgenstrahlinterferenzen nach v. Laue unmittelbar bestätigt. — Die verschiedenen BeO-Präparate weisen auch starke katalytische Unterschiede auf. —

E. Jantzen, Hamburg: „Die fraktionierte Verteilung als Trennungsverfahren in Reihen saurer, neutraler oder basischer Stoffe.“ —

J. N. Frers, Hamburg: „Gemischte Leiter und Kristalldetektoren.“

Die Kristalldetektoren gehören zu den gemischten Leitern oder zu den rein metallischen Leitern; da jedoch ein qualitativer Unterschied zwischen gemischten und metallischen Leitern aller Voraussicht nach nicht besteht, können alle als Detektoren benutzten Stoffe den gemischten Leitern zugezählt werden. Die experimentell zu beantwortende Frage war, ob zwischen dem Mechanismus der Kristalldetektoren und dem Konstitutionstyp der Detektorsubstanzen Beziehungen bestehen. Zur Untersuchung durften nur ganz reine Stoffe und als Spitze nur ein unangreifbares Metall, z. B. Pt, benutzt werden; Substanzveränderungen durch die thermische Einwirkung des Stromes mußten vermieden, Oxydationen und Reduktionen durch Elek-

²⁰⁾ Entsprechende Untersuchungen an ZnO vgl. R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 214, 177 [1933].

tolyse ausgeschlossen werden. Untersuchung von 10 Detektoren (Aufnahme der Charakteristiken) ergab einen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution der Detektorsubstanzen und der bevorzugten Durchlaßrichtung des Elektronenstromes. Vortr. entwickelt eine Vorstellung über den Mechanismus der Kristalldetektoren²¹⁾, die von der Annahme ausgeht, daß der Elektronentransport in den gemischten Leitern durch die jeweils beweglichere Ionenart besorgt wird.

E. Wedekind, Hann.-Münden und Göttingen: „Neue Holztrennmethoden und der Farbstoff des Ebenholzes.“

Die schonende Trennung von Cellulose und Lignin im Holz unter Erhaltung beider ist bisher nur unvollkommen geglückt. Nach Versuchen von O. Engel²²⁾ gelingt die Extraktion des Lignins mit Dioxan ohne Anwendung von Druck und bei relativ niedriger Temperatur. Die Trennung des gelösten Lignins von der Cellulose erfolgt durch Filtration und Auswaschen mit Aceton; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt das Lignin evtl. gemengt mit Harz, das durch Ausziehen mit Benzol für sich gewonnen werden kann; der durch Anrühren mit Wasser pulvrig gewordene Rückstand wird durch weiteres Waschen mit Wasser von Hemicellulosen und Zuckerarten befreit, die gegebenenfalls nutzbar gemacht werden können. Im Hinblick auf die in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern vertretene Auffassung, daß keine chemische Bindung zwischen Lignin und Cellulose im Holz vorliegt, ist bemerkenswert, daß auch die Extraktion mit Dioxan nur in Gegenwart von etwas Säure gelingt. Dabei handelt es sich nicht um eine allgemeine H⁺-Wirkung, sondern um eine spezifische Wirkung; brauchbar war eigentlich nur HCl. — Nach einem ähnlichen, von W. Schicke ausgearbeiteten Verfahren wird die Trennung der Holzbestandteile mit Hilfe von fetten oder fettaromatischen Ätheralkoholen oder deren Derivaten allein oder im Gemisch mit höheren Alkoholen vorgenommen; besonders geeignet erwies sich ein Gemisch von Methylglykolacetat und Butanol. Das nach beiden Verfahren erhaltenen hellbraune Lignin ist in Dioxan, Aceton und einigen anderen organischen Lösungsmitteln löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Es besitzt Phenoileigenschaften, die es jedoch durch Digerieren mit starker HCl verliert. Durch Auflösung in kaustischen Alkaliläugen und Wiederausfällung mit CO₂ kann es gereinigt werden. Für die praktischen Aussichten der beiden Verfahren ist — abgesehen von der Kostenfrage — von Nachteil, daß die gleichzeitig erhaltene Cellulose sich wegen ihres niedrigen α-Cellulosegehaltes nur für die Papierfabrikation, nicht für die Herstellung von Cellulosederivaten (Kunstseide, Filme usw.) eignet; ein Vorteil gegenüber dem Sulfitverfahren ist, daß sich das Extraktionsverfahren auf alle Holzarten, z. B. auch Buche, Kiefernholz, anwenden läßt.

Eine nützliche Anwendung fand das Dioxanverfahren bei der Isolierung des durch die üblichen Extraktionsmethoden nicht herauslösbarer, bisher unbekannter Farbstoffes des Ebenholzes, indem zunächst das Lignin extrahiert und darauf die Cellulose durch Hydrolyse mit 72%iger H₂SO₄ oder überkonzentrierter HCl entfernt wurde. Der hinterbleibende schwarze Farbstoff hat annähernd den C-Gehalt des Lignins, aber einen um 2% geringeren H-Gehalt, enthält etwa 5,5% Methoxyl (Lignin enthält etwa 14—15%) und wahrscheinlich freies Phenolhydroxyl, da er noch methylierbar ist. Weitere Ähnlichkeiten mit Lignin sind der amorphe Charakter und die Empfindlichkeit gegen gewisse Oxydationsmittel, z. B. Hypochlorit. —

Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen.

53. ordentliche Hauptversammlung. Jena, 5.—8. September 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Neubauer, Dresden.

Die diesjährige Hauptversammlung des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen in Jena wurde von dem Vorsitzenden, Prof. Dr. H. Neubauer, Dresden, der auch diesmal Vertreter der Reichs- und Staatsbehörden sowie zahlreicher befreundeter Vereine begrüßt werden konnte, mit dem Hinweis eröffnet, daß, wie die neue Regierung immer wieder hervorgehoben hat, sich die Gesundung der deutschen Wirtschaft vor allem auf die Gesundung der Landwirtschaft

²¹⁾ Vgl. hierzu Frers, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 882 [1927].

²²⁾ O. Engel u. E. Wedekind, D. R. P. 581 806.