

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der
Südwestdeutschen Chemie-Dozenten.

Gießen, am 11. und 12. Mai 1935.

I. Noddack, Freiburg: „Herkunftsbestimmung durch chemische Analyse“¹⁾. (Zusammenfassender Vortrag).

Bei der systematischen analytischen Untersuchung von zahlreichen Mineralien, technischen Produkten und biologischen Objekten mit Hilfe chemischer, optischer und röntgenspektroskopischer Methoden ließ sich zeigen, daß fast alle Elemente in allen Substanzen nachweisbar sind, wenn man mit der Empfindlichkeit des Nachweises genügend weit geht. Jedes Element ist unterhalb einer für dieses Element charakteristischen Grenze „allgegenwärtig“. Diese Allgegenwartskonzentration liegt für die meisten Elemente oberhalb von 10^{-7} , für einige besonders seltene bei 10^{-9} . Bezeichnet man die abnehmende Reihe der Gewichts- oder Atomprozente, mit der die Elemente am Aufbau einer Substanz beteiligt sind, als ihre „Konzentrationsfolge“ in dieser Substanz und bestimmt man die Konzentrationsfolgen für sehr viele Produkte, so zeigt sich, daß für jedes Produkt die Konzentrationsfolge der Nebenbestandteile ein spezifisches Merkmal seiner Herkunft ist.

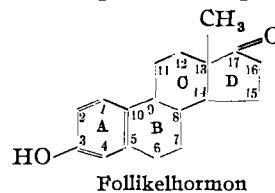
Es wird erörtert, was man bei natürlichen und bei künstlichen Produkten unter „Herkunft“ zu verstehen hat und wie die Frage nach der Herkunft sich häufig spezialisieren und dadurch die Bestimmung vereinfachen läßt. An Hand von Analysendaten wird gezeigt, daß bei der Entstehung von „Produkten“ aus „Ausgangsstoffen“ trotz vollständiger Änderung der Hauptbestandteile meist die relative und manchmal auch die absolute Konzentration der Nebenbestandteile erhalten bleibt. Aus der Parallelität der Konzentrationsfolgen der charakteristischen Nebenbestandteile in Ausgangsstoff und Produkt lassen sich Schlüsse auf den Zusammenhang zwischen beiden und oft auch auf den Ort der Herkunft und auf die Entstehungsart des Produktes ziehen. Es werden die Faktoren besprochen, die bei der Entstehung des Produktes die Konzentrationsfolge der Nebenbestandteile, die meist ungewollt vom Ausgangsstoff in dieses übergehen, ändern können. Dann werden für spezielle Fälle, besonders für die Untersuchung metallischer Produkte, einzelne Elemente und Elementgruppen genannt, die für die Herkunftsbestimmung geeignet, und solche, die ungeeignet sind. Für die Auswahl solcher Elementgruppen lassen sich bereits einige allgemeine Gesichtspunkte aufstellen. Fast für jedes Produkt ist eine andere Elementgruppe zu wählen und gerade die richtige Auswahl geeigneter Gruppen ist die Hauptbedingung für erfolgreiche Herkunftsuntersuchungen. Allgemein sind nur solche Elemente zu verwenden, die keine zu hohe Allgegenwartskonzentration haben und die in den Mineralien der Erdoberfläche nicht gleichförmig dispers verteilt sind. Zum Schluß werden Beispiele von Herkunftsuntersuchungen geschildert, die bereits eine Anwendung gefunden haben.

P. Ruggli, Basel: „Über kondensierte Indole.“

W. Dirscherl, Heidelberg: „Zur Konstitution des Equilins“²⁾.

Im Harn trächtiger Stuten findet sich Follikelhormon der Formel $C_{18}H_{22}O_2$, daneben von A. Girard und Mitarbeitern aufgefundene stärker ungesättigte Hormone, nämlich Equilin und Hippulin der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_2$ und Equilenin $C_{18}H_{18}O_2$. Es wurde versucht, das Equilin durch Behandlung mit Wasserstoff und Palladium in alkoholischer Lösung in Dihydro-equilin überzuführen, welches mit Follikelhormon identisch oder isomer hätte sein müssen. Hauptsächlich an der Absorption des Reaktionsproduktes im Ultraviolett wurde erkannt, daß trotz der Anwesenheit eines großen Überschusses von Wasserstoff neben der Hydrierung eine Dehydrierung stattfindet. Behandelt man Equilin bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung ohne Wasserstoff mit Palladium, so findet eine Disproportionierung statt; bei 80° überwiegt die Dehydrierung. Dieses Dehydro-equilin zeigt die gleiche Absorption im Ultraviolett wie das Equilenin (4 Maxima bei

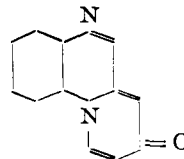
270, 282, 325 und 340 m μ), lieferte ebenfalls ein Pikrat, war aber in Schmelzpunkt und optischer Drehung etwas verschieden von Equilenin. Sehr wahrscheinlich ist das Dehydrierungsprodukt Equilenin, das noch mit etwas Equilin oder Dihydro-equilin verunreinigt ist. Die Versuche konnten nicht fortgesetzt werden, weil von dem kostbaren Equilin nichts mehr zur Verfügung stand. Aus der Tatsache der Dehydrierbarkeit des Equilins unter milden Bedingungen ist zu schließen, daß sich die Doppelbindung des Equilins in dem dem Benzolring benachbarten Kern befindet. Nachdem durch A. Cohen, J. W. Cook und C. L. Hewell bewiesen worden ist, daß sich beim Follikelhormon, Equilin und Equilenin³⁾ das phenolische



Hydroxyl an C₃ (das quaternäre Methyl an C₁₄ und die Keto-Gruppe an C₁₇) befindet, muß die Doppelbindung des Equilins im Ring B liegen. Wir halten es für möglich, daß sie von C₈ nach C₉ liegt, weil sie in dieser Stellung schwer hydrierbar und so die Dehydrierung trotz Anwesenheit von Wasserstoff gut verständlich wäre. Dagegen spricht allerdings die Tatsache, daß die Absorptionskurve des Equilins mit der des Follikelhormons übereinstimmt, während man bei Lage der Doppelbindung von 8 nach 9 infolge der Konjugation zum Benzolkern eine verstärkte Absorption erwarten müßte. Wir haben festgestellt, daß die Absorptionskurve des 1,2-Dihydronaphthalins wesentlich höher liegt als diejenige des 1,4-Dihydronaphthalins. Aus den eben erwähnten Gründen ist auf die Lage der Doppelbindung von C₇ nach C₈ zu schließen. Die endgültige Entscheidung wird auf anderen Wegen erfolgen.

K. Maurer, Jena: „Die Synthese neuer Heterocyklen.“

Tetraoxybutyl-chinoxalin entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glucose oder Fructose oder Mannose in schwach essigsaurer Lösung und wird durch Behandlung mit starker Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure unter Abspaltung von Wasser in ein „Isophenazon“ übergeführt. Als Nebenprodukt entsteht ein Oxy-isophenazon mit



phenolischer Hydroxylgruppe. Isophenazon ist farblos, das Oxyderivat orangegelb. Beide geben schön kristallisierte Salze und bilden mit konz. Schwefelsäure tiefrote Lösungen. Mit Jodmethyl entstehen rotbraune Jodmethylate, die bei alkalischer Oxydation mit Ferricyankali in Diketone übergehen. Die beiden CO-Gruppen sind nur durch Grignardsche Reaktion nachweisbar. Durch Oxydation des Isophenazons entsteht Chinoxalin- α -carbonsäure. Bei der katalytischen Hydrierung werden 4 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Bildung eines destillierbaren, leicht zersetzlichen Öles. Mit Phenylmagnesiumbromid reagiert Isophenazon glatt, das Phenyl-oxy-iso-phenazin zeigt den Charakter einer Pseudobase, die Hydroxylgruppe ist acetylierbar. Die Benzoylierung gelingt nicht, sondern führt unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff zu einem Dehydroprodukt. Auch durch Erhitzen läßt sich das Phenyl-derivat bereits dehydrieren. Durch vorsichtige Oxydation erhält man ebenfalls das Dehydroprodukt. Stärkere Oxydation führt unter Verlust von 3 C-Atomen zu 1-Phenyl-chinoxalin-2-carbonsäure. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Grignardsche Reaktion eine Additionsreaktion an das konjugierte System darstellt. Dadurch würde ein Dihydro-oxy-isophenazinderivat entstehen, dessen leichte Dehydrierung erklärbar wäre. Weitere Derivate des Isophenazons sind durch Kondensation verschiedener o-Diamine mit α -Ketogluconsäure und folgende Wasserabspaltung durch konz. Säuren erhalten worden. Die Untersuchung zeigt, daß die C-Kette eines Zuckers

¹⁾ Vgl. hierzu I. u. W. Noddack: „Herkunftsuntersuchungen“, diese Ztschr. 47, 637 [1934].

²⁾ Vgl. auch den Beitrag „Sexualhormone“ von F. Wadehn, diese Ztschr. 47, 559 [1934].

³⁾ J. chem. Soc. London 1935, 445.

zum Aufbau heterocyclischer Verbindungen herangezogen werden kann.

O. Schmitz-Dumont, Bonn: „Über komplexe Pyrrol- und Indolsalze.“

Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß der Pyrrol- und Indylrest befähigt ist, in gewissen komplexen Halogenosalzen die Halogenatome zu vertreten. Unter Anwendung von flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium wurden komplexe Pyrrolo- und Indylverbindungen dargestellt, welche die Metalle Fe, Co, Ni und Cr als Zentralatome enthalten. Von dem Halogenosalz $[\text{FeCl}_4]\text{K}_3$ leitet sich die Pyrroloverbindung $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_4]\text{K}_2$ ab. Sie entsteht bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ mit Pyrrol-kalium als farbloses, in flüssigem NH_3 leicht lösliches Produkt. Analog aufzufassen ist die Indylloverbindung $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_4]\text{K}_2$, durch Umsatz von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ mit Indolkalium erhalten. Ein entsprechender Komplex des 2wertigen Kobalts ist in flüssigem NH_3 nicht beständig. Statt dessen resultierte ein Ammonolysenprodukt von der Formel $[\text{H}_2\text{N-Co}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2]\text{K}$. Es ließen sich auch Indylloverbindungen gewinnen, welche als Zentralatome die 3wertigen Metalle Cr und Co enthalten, durch Einwirkung von Indolkalium auf $[\text{ClCr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ bzw. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Hierbei entstanden ebenfalls Ammonolysenprodukte, denen folgende Formeln zukommen: $[(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NH}_2)(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3]\text{K}$ und $[(\text{NH}_3)(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3(\text{NH}_3)]\text{K}_2$. Die Co-Verbindung enthält einen 2kernigen Komplex, der in eine gewisse Parallele mit den μ -Diamino-dikobalt(III)-salzen A. Werners zu setzen ist. Der großen Stabilität der Pyrrolo- und Indyl-Anionen ist es zuzuschreiben, daß beim Umsatz von Schwermetallsalzen mit Pyrrol- und Indolkalium in flüssigem NH_3 nicht die einfachen Schwermetallverbindungen des Pyrrols und Indols, sondern Komplexsalze entstehen.

R. Mecke, Heidelberg: „Ultraviolettabsorption organischer Moleküle und Konstitutionsbestimmung.“⁹⁾ (Mit B. Timm).

A. Schöberl, Würzburg: „Über die Hydrolyse der Disulfidbindung.“

Die Instabilität von Disulfiden gegenüber Alkali beruht auf einer hydrolytischen Aufspaltung der SS-Bindung nach: $\text{RSSR} + \text{HOH} \rightarrow \text{RSH} + \text{RSOH}$ ⁴⁾. Die primär entstehende Sulfensäure soll dabei sekundär in eine Ketoverbindung und H_2S zerfallen⁵⁾. In der Tat läßt sich auch bei der alkalischen Spaltung von Dithiodilactylsäure bei Zusatz von p-Hydrazinobenzoessäure Brenztraubensäure als Hydrazon abfangen. Die vorliegende Hydrolyse ist nicht auf das Gebiet starker Alkalität beschränkt. So sind Dithiodiglykol- und sogenannte Disulfidbernsteinsäure auch in wäßriger oder neutraler Lösung in der Siedehitze weitgehend hydrolytisch aufspaltbar. Entstehende SH-Verbindung und entweichender H_2S können ermittelt werden. Die Abspaltung von H_2S ist mithin nicht durch Alkaliwirkung verursacht, es liegt vielmehr eine allgemein gültige Reaktion vor, die auch bei physiologisch wichtigen Disulfiden komplexer Natur zu beachten ist.

F. Adickes, Tübingen: „Über die Acetessigesterkondensation.“

Die in H. Scheiblers Arbeiten mitgeteilten für den Syntheseverlauf so bedeutungsvollen neuen experimentellen Funde: Esterenolate, „primäres Reaktionsprodukt“, Ketenacetal und O-acylierte Ketenacetale, erwiesen sich mit Ausnahme der ersten als Irrtümer. So ist z. B. das O-Benzoyl-phenylketenacetal in Wahrheit α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäureester. Das Ketenacetal selbst erwies sich als Alkohol mit etwas Acetessigester. Doch scheiterte auch die Absicht, Claisens zweite Formulierung für ein primäres Reaktionsprodukt durch Zerlegung desselben mit Kohlendioxyd und Isolierung des zu erwartenden O-Acetylketenacetals zu stützen. Zwischen der doch wahrscheinlich auf dem Reaktionswege liegenden Esterenolatstufe und dem fertigen Reaktionsprodukt, z. B. Natracetessigester, ist keine experimentell definierte Zwischenverbindung bei den Esterkondensationen bekannt.

⁹⁾ Ausführlich abgedruckt: diese Ztschr. 48, 320 [1935].

⁴⁾ A. Schöberl u. M. Wiesner, Liebigs Ann. Chem. 507, 111 [1933]; diese Ztschr. 47, 412 [1934].

⁵⁾ A. Schöberl, B. Berninger u. F. Harren, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1545 [1934].

R. Klement, Frankfurt am Main: „Neue Untersuchungen über die anorganische Knochensubstanz.“

Es werden eingangs die älteren Untersuchungen kurz dargelegt, die zu der Auffassung führen, daß die anorganische Knochensubstanz in der Hauptsache aus Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ besteht⁶⁾. — Beim tensimetrischen Wasserabbau zeigt es sich, daß die anorganische Knochensubstanz verschiedener Tiere und künstlich dargestellter Hydroxylapatit analoge Abbaukurven ergeben, die auf eine adsorptive Bindung des Wassers in diesen Stoffen schließen lassen. — Durch Hydrolyseversuche an sekundärem Magnesiumphosphat, die in der gleichen Weise wie früher bei sekundärem Calciumphosphat durchgeführt wurden, wird ein „Magnesium-Hydroxylapatit“ von der Formel $\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$ erhalten. Aus diesem Befund wird geschlossen, daß das im Knochen immer vorhandene Magnesium isomorph in den Calcium-Hydroxylapatit der anorganischen Knochensubstanz eingebaut ist. — Die Untersuchungen über den Fluorgehalt der Knochen⁷⁾ sind fortgesetzt worden, und aus etwa 60 Proben verschiedener Tiere sind folgende Durchschnittswerte für den Fluorgehalt der anorganischen Knochensubstanz erhalten worden:

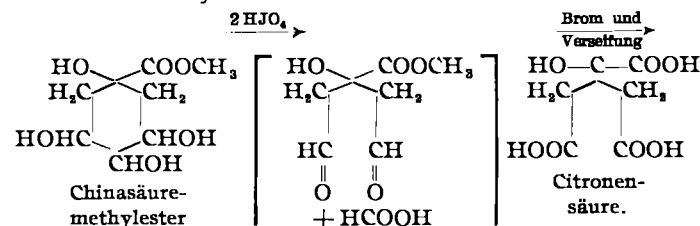
Landsäugetiere	0,046% F
Meersäugetiere	0,55 % F
Landvögel	0,16 % F
Meervögel	0,33 % F
Süßwasserfische	0,025% F
Seefische	0,46 % F

Es wird eine Erklärung für diese zwischen Land- und Meerestieren gleichsinnig schwankenden Unterschiede gegeben⁸⁾.

Aussprache: R. Kuhn, Heidelberg: Knochen und Zähne von Tieren aus den frühesten Epochen der Erdgeschichte sollen sich durch besonders hohen Fluorgehalt auszeichnen. Hat Vortr. eigene Versuche an solchem Material angestellt? (Liebig⁹⁾) hat Schädelknochen von Menschen aus Pompeji mit Schwefelsäure übergossen und festgestellt, daß die Glasgefäße am nächsten Tage aufs heftigste angeätzt waren, „während die Knochen und Zähne der jetzt lebenden Tiere nur Spuren davon enthalten (Berzelius).“

H. O. L. Fischer, Basel: „Abbau der Shikimisäure zur Aconitsäure.“

In früheren Arbeiten mit G. Dangschat¹⁰⁾ war Konstitution und Konfiguration der Chinasäure bewiesen worden. Die erstere wurde erneut sichergestellt durch den oxydativen Abbau von Chinasäure-Methylester zu Citronensäure¹¹⁾: Chinasäureester wurde zunächst mit Perjodsäure zum Dialdehyd eines Citronensäure-esters aufgespalten und dieser mit Brom zu Citronensäure oxydiert.



Zur Konstitutionsaufklärung der Shikimisäure wurde ein ähnlicher Weg beschritten¹²⁾. Diese Säure ist der Chinasäure verwandt und kommt reichlich vor in den Früchten von *Illicium religiosum* Sieb. (Japan. Shikimi) und im echten chinesischen Sternanis. Man wußte durch die Arbeiten von Eykman¹³⁾, daß sie eine Trioxo-tetrahydro-benzoessäure sei. Die Lage der Doppelbindung und die Stellung der drei Hydroxyle waren noch unsicher. Es wurde nun zunächst mit der Dihydro-

⁶⁾ Klement, Die Zusammensetzung der anorganischen Knochen- und Zahnschubstanz, diese Ztschr. 46, 393 [1933].

⁷⁾ Klement, Naturwiss. 21, 662 [1933].

⁸⁾ Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie, Braunschweig 1840, S. 139 f.

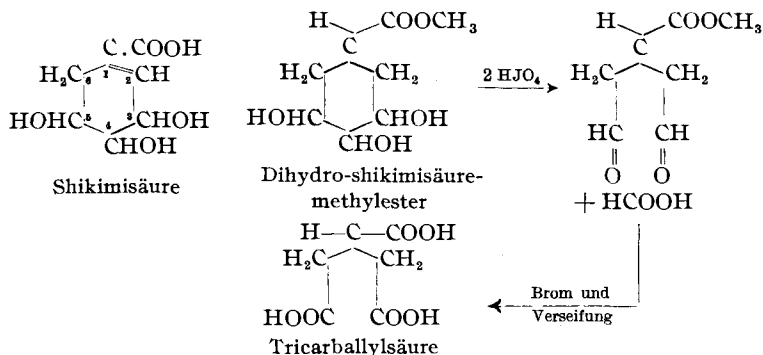
⁹⁾ H. O. L. Fischer u. G. Dangschat, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1009 [1932].

¹⁰⁾ H. O. L. Fischer u. G. Dangschat, Helv. chim. Acta 17, 1196 [1934].

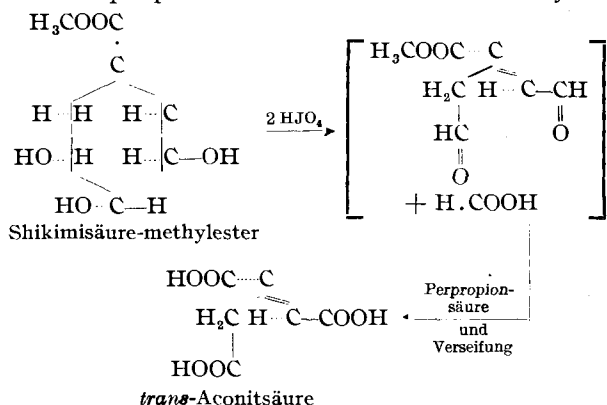
¹¹⁾ H. O. L. Fischer u. G. Dangschat, ebenda 17, 1200 [1934].

¹²⁾ B. Eykman, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1278 [1891].

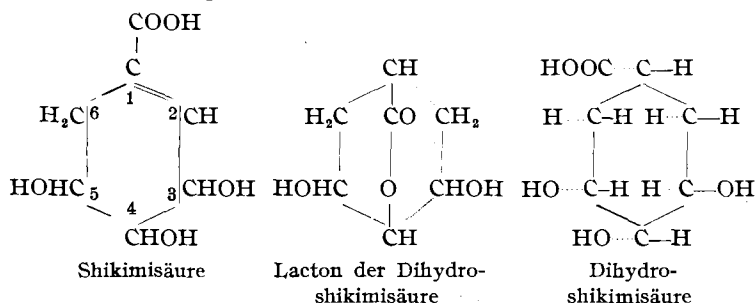
shikimisäure gearbeitet, welche mit Perjodsäure zum Dialdehyd des Tricarballysäure-esters aufgespalten werden konnte. Nach Oxydation mit Brom und Verseifung wurde Tricarballysäure erhalten. Damit war die Stellung der drei Hydroxyle in 3, 4 und 5 festgelegt und die der Doppelbindung von 1 nach 2 oder 1 nach 2 oder 1 nach 6.



Wenn diese der Shikimisäure zugeschriebene Formel richtig war, dann mußte sie sich durch Perjodsäure zum Dialdehyd der Aconitsäure oxydieren lassen. Dies haben G. Dangschat und der Vortr. tatsächlich durchgeführt.^{12a)} Der Dialdehyd wurde nicht isoliert, sondern in wäßriger Lösung mit Perpropionsäure zu trans-Aconitsäure oxydiert.



Über die Konfiguration der Shikimisäure läßt sich aus den Reaktionen der Dihydro-shikimisäure folgendes aussagen: Die hydrierte Säure liefert ein Lacton; im Lacton muß das p-ständige Hydroxyl gesperrt sein, weil das Lacton indifferent ist gegen Bleitetracetat. Das p-Hydroxyl muß natürlich zur Carboxylgruppe cis-ständig sein. Das Lacton ist symmetrisch gebaut, dreht aber ebenso wie seine Diacetylverbindung stark nach links. Daraus wird geschlossen, daß die beiden m-ständigen Hydroxyle (3 und 5) auf verschiedenen Seiten der Ringebene stehen müssen. Das zum p-OH cis-ständige von beiden (5) kann in der Dihydro-shikimisäure bzw. ihrem Ester oder Amid, wie auch in den Derivaten der Shikimisäure selbst, zusammen mit dem p-OH durch eine Isopropylidengruppe gesperrt werden. Damit steht die Konfiguration der Hydroxylgruppen in beiden Säuren in bezug auf die Ringebene fest.

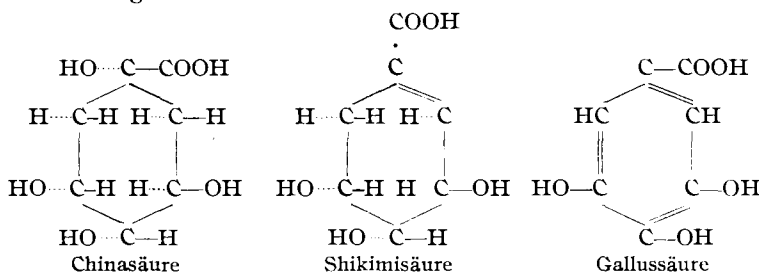


Zur Lage der Carboxylgruppe ist zu sagen, daß sie in der Dihydro-Shikimisäure cis ist. In der Shikimisäure selbst ist die Carboxylgruppe durch die Doppelbindung abgedrängt

^{12a)} Die diesbezügliche Publikation erscheint demnächst in den Helv. chim. Acta.

und liegt, wie die Betrachtung eines Raummodells deutlich zeigt, direkt in der Ringebene. Daher kann die Shikimisäure auch kein Lacton bilden. Ob die Doppelbindung in der Shikimisäure von 1 nach 2 oder von 1 nach 6 geht, kann mit dem bisher vorliegenden experimentellen Material noch nicht bewiesen werden, doch hoffen die Verfasser, auch darüber bald berichten zu können.

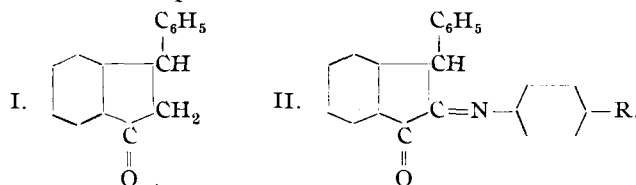
Als wichtigstes Resultat der Konstitutions- und Konfigurationsaufklärung der natürlichen Chinasäure und Shikimisäure ist der Vergleich der drei nachstehenden Formeln anzusehen:



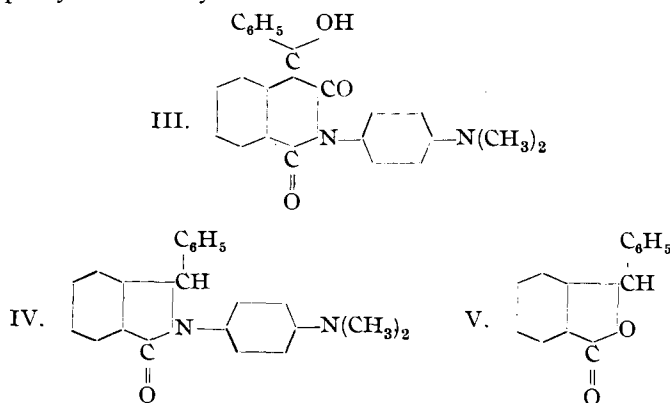
Chinasäure könnte durch Wasserabspaltung in Shikimisäure und diese durch Dehydrierung in Gallussäure übergehen. Vielleicht besteht wirklich in der Pflanze, die ja solche Reaktionen leicht mit ihren Fermenten durchführen kann, ein genetischer Zusammenhang zwischen den drei Säuren.

P. Pfeiffer, Bonn: „Autoxydationen bei Indanon-derivaten.“

Das Phenylindanon I kondensiert sich leicht mit aromatischen Nitrosokörpern zu den Anilen der Formel II:



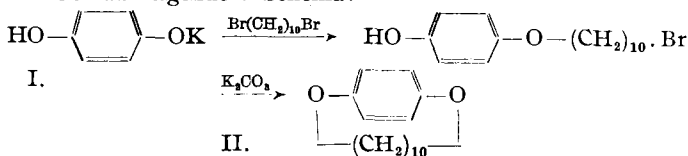
Ist in diesen Anilen, die violett bis blau gefärbt sind, R = OCH₃ oder N(CH₃)₂, so haben wir Substanzen vor uns, die, vor allem in Lösungen, durch den Luftsauerstoff spielend leicht oxydiert werden, wobei Aufhellung der Farbe nach Gelb bzw. Orange eintritt. Beim Dimethylaminokörper entsteht so in glatter Reaktion das Isochinolinderivat III, welches mit Alkali unter CO₂-Abspaltung das Isoindolderivat IV gibt, welches seinerseits bei saurer Hydrolyse in Phenylphthalid V übergeht, aus dem das Isoindolderivat mit Dimethyl-p-phenyldiamin synthetisiert werden kann.



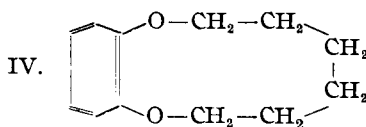
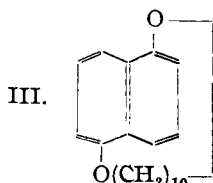
In der Methoxyreihe lassen sich die gleichen Umwandlungen vollziehen. Das Isochinolinderivat III erweist sich unter bestimmten Bedingungen als weiter autoxydabel.

A. Lüttringhaus, Heidelberg: „Über meta- und para-Ringschlüsse.“

Gemäß folgendem Schema:



wurde eine einfache Darstellungsmethode für cyclische Phenoläther ausgearbeitet. Die Reaktion ist übersichtlich, irreversibel und kinetisch meßbar. Die Konstitution der Reaktionsprodukte vom Typus II wird durch Molekulargewichtsbestimmung, *Zerewitinoff*-Bestimmung (negativ) und Spaltung mit Jodwasserstoff exakt festgelegt. Die Cyclisation (I → II) wird durch langsames Einfließenlassen des Halbäthers I in siedenden Amylalkohol erwirkt; Pottasche führt gleichzeitig I in die Kaliumverbindung über, die sich so in großer Verdünnung befindet; dadurch werden störende intermolekulare Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt (*Zieglersches* Verdünnungsprinzip), und die intramolekulare Ringschlußreaktion verläuft glatt, sofern es sterisch irgendwie möglich ist. Auch die Synthese der ω -bromierten Halbäther vom Typus I läßt sich durch passende Wahl der Versuchsbedingungen glatt gestalten. Nach dieser Methode ließ sich durch eine Dekamethylenkette die m- und p-Stellung im Resorcin und im Hydrochinon sowie der noch weitere Abstand beim 1,5- und selbst beim 2,6-Dioxynaphthalin überbrücken. (Die beiden letzteren Äther, z. B. III, besitzen modellmäßig Molekularasymmetrie.)

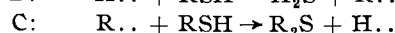
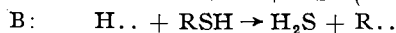
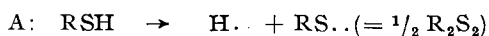


Beim Resorcin gelang noch gerade die Überbrückung durch eine Hexamethylenkette. An Hand der Ausbeutezahlen läßt sich zeigen, daß nicht nur die Abstände der Hydroxylgruppen, sondern eine Reihe von Faktoren auf den Verlauf der Ringschlußreaktion von Einfluß sind, wie z. B. die sterische Hinderung durch die bisher wohl etwas vernachlässigte Raumerfüllung der Wasserstoffatome. Hierauf machte schon *M. Stoll* aufmerksam und erklärte so die außerordentlich geringe Bildungstendenz 9—11gliedriger Methylenringe, bei denen sich infolge der besonderen Winkelung der Kohlenstofftetraeder die Wasserstoffatome im Ringinnern beträchtlich nahe kommen. Der Hexamethylenäther des Brenzcatechins (IV), der ein solches 10gliedriges Ringsystem enthält, bildet sich nun nach der beschriebenen Methode besonders glatt; hier liegt also eine experimentelle Stütze für den Einfluß des Wasserstoffvolumens, denn der Zehnerring in IV enthält vier Glieder, die keinen Wasserstoff tragen. An den *Stuartschen* Atommodellen lassen sich diese Verhältnisse gut demonstrieren.

H. Reihlen, Tübingen: „Automatische Elementaranalyse.“¹⁸⁾

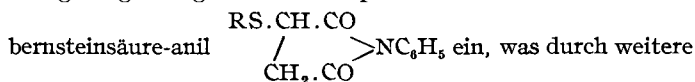
S. Skraup, Würzburg: „Die thermische Zersetzung von Mercaptanen als Kettenreaktion.“

Mit Bleicherden oder Heteropolysäuren als Katalysatoren entsteht um 150°, primär neben RS., das sich zum hier beständigen Disulfid dimerisiert, atomarer Wasserstoff (Reaktion A), der in der Schmelze überschüssigen Mercaptans auf dieses auftreffend 1 Mol H₂S und das Radikal R.. bildet (Reaktion B), welches sich seinerseits mit Mercaptan umsetzt zu Dialkylsulfid R₂S und neuerlich auftretendem atomarem Wasserstoff (Reaktion C).



Bei häufigem Durchlaufen der Reaktionen B und C würde so eine Disproportionierung von Mercaptan zu Schwefelwasserstoff und Dialkylsulfid (nach $2 \text{RSH} = \text{H}_2\text{S} + \text{R}_2\text{S}$) vorgetauscht, die *Sabatier* und *Mailhé* im Temperaturbereich um 300° mittels Cadmiumsulfid erreichten, offensichtlich über die Bildung und thermische Zersetzung des Cadmiummercaptids. Votr. fand in den bisher untersuchten Beispielen, daß nach einmaligem Durchlaufen der Reaktionen B und C die Kette mit der Bildung des Kohlenwasserstoffs RH abreißt. Zu diesen Folgereaktionen B und C kommt es gar nicht, wenn der nach

Reaktion A auftretende Wasserstoff durch Verdünnen des Systems auf indifferentes Lösungsmittel auftritt oder von Akzeptoren (z. B. Azobenzol) gebunden wird. Bei Maleinanil als Akzeptor besonders niedrigen Redoxpotentials tritt Anlagerung des ganzen Mercaptanmoleküls zum Thioäther-



Versuche ausgewertet werden soll.

L. Zehnder, Basel: „Wichtige Beziehungen zwischen dem elastischen Atom und dem Bohrschen elektrischen Atommodell.“

Infolge der vielen Einwände, die gegen das Bohrsche elektrische Atommodell erhoben werden müssen, wenn es ein wirkliches Atom sein sollte, stellt Votr. demselben sein elastisches Atommodell gegenüber, das vorstellbar ist und der Kausalität genügt. Schon an anderen Tagungen hat er es vorgewiesen, seither aber weiter vervollkommen. Von Saitenschwingungen geht Votr. zu Schwingungen in Stahlkugeloberflächen über, die Grundtöne, Obertöne und Klänge aus jenen Tönen geben, Serien mit Schwingungszahlen wie 1:2:3:4:.... analog wie Saiten vom halben Kugelumfang. Denn nach jedem Stoß, die Stoßstelle als Pol aufgefaßt, gehen längs aller Kugelmeridiane Wellen rings um die Kugel herum, geben zu stehenden Wellen in der Kugeloberfläche Veranlassung, also zu Grund- und Obertönen. Durch Verkleinerung des Stahlkugelmodells bis zur Größe des Wasserstoffatoms H gelangen diese Töne des H-Atoms bis zur Höhe der Schwingungszahlen des sichtbaren Lichts. Aber Spektrallinienserien von solchen Zahlenverhältnissen wurden bei keinem chemischen Element gefunden. Für die H-Spektrallinien fand dagegen der Baseler Lehrer *Balmer* die mathematische Formel, die *Balmer*-Serie. *Hertz* stützte die elektromagnetische Lichttheorie durch die von ihm entdeckten elektrischen Schwingungen. Da wurde die *Huygenssche* elastische durch die elektromagnetische Lichttheorie verdrängt. *Riecke* berechnete die Schwingungszahlen für 2 parallele gekoppelte elektrische Schwingungskreise und fand dafür die *Balmer*-Serie. Aber auch 2 parallele gekoppelte elastische Schwingungskreise müssen die *Balmer*-Serie aussenden.

Weil dem Äther der klassischen Physik für die Erklärung verschiedenster physikalischer und astronomischer Vorgänge bald die Eigenschaften des dünnsten feinsten Gases, bald diejenigen des festesten Stahls zugeschrieben wurden, kam er in Mißkredit. Aber zu Unrecht. Das tiefste Eindringen in das Wesen des Äthers zeigt uns, daß er jene widersprechendsten Eigenschaften tatsächlich hat.

Die Ätheratome müssen äußerst klein sein, also nach dem Energie-Gleichverteilungsgesetz größte Eigengeschwindigkeiten haben, annähernd Lichtgeschwindigkeiten analog wie schnellste Elektronen. Auch müssen sie ihrer Kleinheit entsprechend überaus zahlreich in allen Gasen vorhanden sein und deshalb einen enormen Ätherdruck entwickeln. Die Folge davon ist die Bildung von Ätherhüllen um alle wägbaren Körper, um alle Atomkerne, welche Ätherhüllen mit dem enormen Ätherdruck auf die Atomkerne gepreßt werden. Dadurch entstehen Kohäsion und Affinität, entsteht auch die Festigkeit des Stahls im innersten Teil der Ätherhüllen. Durch jene Pressung des Ätherdrucks ist die Ätherhülle mit dem kugelförmigen H-Atomkern fest gekoppelt, strahlt also bei genügend hoher Temperatur die *Balmer*-Serie aus. Alle anderen Atomtöne entstehen gelegentlich auch, sind aber stark gedämpft, verklingen sogleich, so daß nur ein schwaches kontinuierliches Spektrum entsteht, wogegen die *Balmerschen* Spektrallinien, der Resonanz zufolge, als natürliche Eigenschwingungen des H-Atoms langsam verklingen und also besonders hell erscheinen. Deshalb durfte *Bohr* seinem Elektron nur solche Bahnen erlauben, die der *Balmer*-Serie entsprechen, und konnte *Sommerfeld* wegen der unzähligen Stoßdeformationen der H-Atome die Feinstrukturen des H-Spektrums durch Erlauben von elliptischen Bahnen des Elektrons rechnerisch feststellen. Das Bohrsche Atommodell ist daher in gewissem Sinn ein Modell für das elastische Atom und beweist uns, daß die *Plancksche* Konstante auch bei den Spektrallinien des elastischen Atoms eine wichtige Rolle spielt.

¹⁸⁾ Ausführliche Beschreibung mit Abbildungen in Chem. Fabrik 7, 63 [1934].

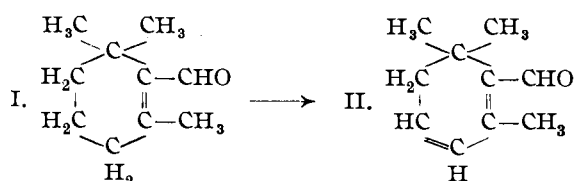
G. Endres, München: „Über die Fixation des Luftstickstoffs durch Azotobakter.“

In Kulturen von Azotobakter chroococcum, die ständig durchlüftet werden ($N_2 = N$ -Quelle), sind Carboxingruppen ($>CNOH$) vorhanden. Durch hydrolytische Spaltung dieser N-Verbindungen läßt sich Hydroxylamin gewinnen. Reife, 3—4 Tage alte Lactat-Kulturen besitzen eine Oxim-Konzentration von 10^{-4} Mol/l. Hydroxylamin, das in den Kulturen nicht nachzuweisen ist, ist ein spezifisches Gift des Enzymsystems der N_2 -Fixation. Die Bildung der Isonitrosoverbindungen geht nicht auf N-Abbauprozesse der Bakterien zurück. Es ist auf Grund der Befunde wahrscheinlich, daß carboximhaltige Verbindungen ein intermediäres Produkt des N-Aufbaues in den Azotobakterzellen darstellen.

H. Kroepelin, Erlangen: „Beiträge zur Chemie des atomaren Wasserstoffs“¹⁴⁾.

R. Kuhn, Heidelberg: „Synthese des Safranals.“

Das Safranal $C_{10}H_{14}O$, der hauptsächliche Geruchsstoff des Safrans, ist in einer mit A. Winterstein ausgeführten Untersuchung als Dehydrocyclo-citral der Formel II erkannt worden. Versuche zur künstlichen Darstellung aus α -Cyclocitral (Addition von 2 Br und Abspaltung von 2 HBr) schlugen auch am Acetal und der entsprechenden Carbonsäure fehl. Herr G. Wendi hat nun gefunden, daß sich β -Cyclo-citral (I) mit seleniger Säure direkt zum Safranal (II) dehydrieren läßt:



Das Semicarbazon der synthetischen Verbindung stimmt mit demjenigen des Naturproduktes im Schmp., Mischschmp. und im Absorptionsspektrum überein. Beim Zerlegen durch verdünnte Säure erhält man den freien Aldehyd mit dem starken, sehr charakteristischen Geruch des Safranals. Zur Abtrennung des unveränderten β -Cyclocitrals diente eine elektrisch heizbare Fraktionierkolonne nach Jantzen und die fraktionierte Sublimation der Semicarbazone im Hochvakuum.

H. Brockmann, Göttingen: „Über die Konstitution des Shikonins und Alkannins“¹⁵⁾.

Th. Wagner-Jauregg, Heidelberg (nach Versuchen mit E. F. Möller und H. Rauen): „Die enzymatische Dehydrierung der Oxy-carbonsäuren.“

Die Dehydrierung der l-Äpfelsäure, Citronensäure, Hexosemonophosphorsäure und des Alkohols durch Methylenblau in Gegenwart flavinarmer Dehydrireslösungen aus Samen (Bohnen und Gurken) bzw. Frostmuskulatur ließ sich durch Zugabe von „gelbem Ferment“ (Flavinenzym) und Coferment stark steigern. Das gelbe Ferment vermittelt die Wasserstoffübertragung vom Donator auf den Acceptor. Die Dehydrierung der Milchsäure zu Brenztraubensäure durch Lactodehydrase-Präparate aus Bac. coli und Bac. Delbrückii, aus denen Flavinenzym entfernt worden war, konnte durch Zusatz von gelbem Ferment nicht beschleunigt werden. Flavinenzym ist für die Dehydrierungsstufe Milchsäure \rightarrow Brenztraubensäure belanglos. Die bisherigen Versuche deuten darauf hin, daß für die Dehydrierung der Milchsäure 2 Cofermente nötig sein dürften, entsprechend den Befunden von Birch und Mann.

W. Bockemüller, Würzburg: „Über Carbonsäure-hypohalogenite.“

Die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Allylchlorid in Eisessig liefert bei gewöhnlicher Temperatur und diffusum Tageslicht neben Trichlorpropan auch 2,3-Dichlorpropanol-1-acetat, dessen Bildung durch die im Gleichgewicht $CH_3COOH + Cl_2 \rightleftharpoons CH_3COOCl + HCl$ vorhandene geringe Menge Acetylhypochlorit verständlich wird. Durch Umsetzung

der Ag- oder Hg-Salze der Carbonsäuren in CCl_4 -Suspension mit Cl_2 oder Br_2 werden Lösungen der Acylhypohalogenite erhalten, welche sich als $RCOO$ - und $-Cl$ (oder $-Br$) an Olefine anlagern. Beim Stehen zersetzen sich die Lösungen der Acylhypohalogenite, wobei sie vorwiegend in Alkylhalogenid und CO_2 zerfallen; daneben findet Esterbildung und Halogenierung statt. Die Zersetzung wird durch Licht stark beschleunigt.

E. Hertel, Bonn: „Über den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen.“

Auf Grund kinetischer Messungen wird gezeigt, daß die Fähigkeit der Dimethylaminogruppe in Körpern vom Typus $X \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, durch Addition von Trinitroanisol eine dritte Methylgruppe in die vierte Koordinationsstelle des Stickstoffatoms aufzunehmen, schrittweise zunimmt, wenn die Substituenten X die Reihe NO_2 , CN, Br, H, CH_3 , OCH_3 , $N(CH_3)_2$ durchlaufen. Durch elektrometrische Titration der Basen mit Überchlorsäure in Eisessig wurde ermittelt, daß die Affinität der Dimethylaminogruppe zu Wasserstoffionen bei Wechsel der Substituenten in der Reihenfolge NO_2 , CN, Br, H zwar zunimmt, für Dimethylanilin, p-Dimethylanilidin jedoch praktisch die gleiche ist. Leitfähigkeitsmessungen an den Pikraten der Basen in Aceton zeigen, daß die Additionsfähigkeit der Basen gegenüber der Pikrinsäure in der Reihe p-Bromdimethylanilin, Dimethylanilin, p-Dimethyltoluidin, p-Dimethylanilidin zunimmt.

Gustav Wagner, Würzburg (nach Versuchen mit L. Lippert): „Über die polymorphe Umwandlung bei einfachen Ionenkristallen.“

Es wurde die Frage röntgenographisch untersucht, ob der für die drei Salze: NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J festgestellte Übergang: $CsCl$ -Gitter \rightleftharpoons $NaCl$ -Gitter auch bei andern einfachen Ionengittern möglich ist.

1.) Der Übergang $CsCl$ -Gitter \rightarrow $NaCl$ -Gitter erfolgt bei $CsCl$ bei $445 \pm 5^\circ$. $CsBr$, CsJ und $TlCl$ wandeln sich beim bloßen Erwärmen nicht um. Jedoch konnten wir für $CsBr$ und $TlCl$ durch Vereinigung mit $RbBr$ bzw. $RbCl$ zu Mischkristallen das $NaCl$ -Gitter nachweisen und durch Extrapolation die Gitterkonstanten ermitteln. Wir fanden folgende Werte für die Gitterkonstanten der neuen Modifikationen:

β - $CsCl$ (445°) $a_w = 7,02 \text{ \AA}$; Dichte $s = 3,21$.

β - $CsBr$ (480°) $a_w = 7,36 \text{ \AA}$; Dichte $s = 3,53$.

β - $TlCl$ (450°) $a_w = 6,44 \text{ \AA}$; Dichte $s = 5,93$.

Aus der Differenz der Gitterenergien ergab sich die Umwandlungswärme des $CsCl$ zu etwa 1,8 kcal pro Mol; für $CsBr$ läßt der Verlauf der Umwandlungstemperaturen von Mischkristallen verschiedenen Gehaltes an $RbBr$ erkennen, daß sein Umwandlungspunkt nicht oder nur sehr wenig unterhalb des Schmelzpunktes des reinen $CsBr$ liegen kann.

2.) Übergang $NaCl$ -Gitter \rightarrow $CsCl$ -Gitter. Einen Hinweis auf die Möglichkeit dieser Umwandlung gibt die Feststellung Bridgemans, daß $RbCl$, $RbBr$ und RbJ bei sehr hohen Drucken eine sprunghafte Volumabnahme zeigen. Bei $RbCl$ erfolgt diese bei 5525 at Druck; die Dichtezunahme beträgt dabei 21,3 %. Unsere Versuche, durch Abkühlen von $RbCl$ auf -190° oder durch Entstehenlassen der Kristalle aus dem Dampfe bei dieser Temperatur die raumzentrierte Modifikation zu bekommen, hatten keinen Erfolg. Jedoch erhielten wir das $RbCl$ im $CsCl$ -Gitter, als wir es im Hochvakuum auf eine Unterlage von $TlCl$ aufkondensierten, die auf -190° gekühlt wurde.

Dabei maßen wir folgende Gitterkonstanten:

β - $RbCl$ ($CsCl$ -Gitter) $a_w = 3,776 \text{ \AA}$; Dichte $s = 3,621$ bei -190° .

α - $RbCl$ ($NaCl$ -Gitter) $a_w = 6,405 \text{ \AA}$; Dichte $s = 2,971$ bei -190° .

Der Dichtesprung von 21,9 % entspricht dem von Bridgeman gefundenen. Beim Erwärmen der beiden Kristallschichten auf Zimmertemperatur findet die Rückumwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ - $RbCl$ statt.

Diese Versuche machen es wahrscheinlich, daß die beiden besprochenen Modifikationen unter geeigneten Bedingungen bei allen Halogensalzen der Alkalien und des Thalliums existieren können.

¹⁴⁾ Ausführlicher sprach Vortr. über dieses Thema in der Chem. Ges. zu Erlangen, worüber in dieser Ztschr. 45, 539 [1932] bereits berichtet ist und noch berichtet werden wird.

¹⁵⁾ Bereits abgedruckt: diese Ztschr. 48, 328 [1935].

H. Brintzinger, Jena: „Stoffe im gelösten Zustand (Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode).“

Die Hydratation der Metall- und Halogen-Ionen wurde mit Hilfe der Dialysenmethode bestimmt und eine einfache gesetzmäßige Beziehung zwischen der Hydratation der Ionen und deren elektrostatischem Potential gefunden. Diese Beziehung konnte entscheidend beitragen zur Ermittlung der Zusammensetzung der ebenfalls mit Hilfe der Dialysenmethode neu gefundenen komplexen Rhodano-Ionen von Thorium und Cer (4), die sich als $[\text{ThO}(\text{SCN})_6]^{4-}$ und $[\text{CeO}(\text{SCN})_6]^{4-}$ ergaben.

Aussprache: Freudenberg, Staudinger und Vortr.

W. Noddack, Freiburg: „Häufigkeit der Elemente und Mineralbildung“¹⁶⁾.

Die auf der Erdoberfläche vorkommenden chemischen Elemente sind in sehr verschiedenem Maße zur Mineralbildung befähigt. Von den physikalischen Eigenschaften der Elemente, die die Mineralbildung bedingen, steht nach den Untersuchungen von I. und W. Noddack an erster Stelle die Häufigkeit. — Auf der Erde gibt es etwa 1800 verschiedene Mineralien. Wertet man aus, wie oft sich jedes Element an diesen 1800 Mineralien maßgebend beteiligt, so ergibt sich statistisch eine Beziehung zwischen Häufigkeit und Mineralbeteiligung von der Form:

$$\text{Mineralbeteiligung} = \text{Häufigkeit}^x,$$

wobei x im Mittel = 0,43 ist.

Die analytischen und statistischen Unterlagen, die zu dieser Regel führten, werden erläutert und einige Ausnahmen durch Isomorphismus und durch Einwandern einiger Elemente aus tieferen Schichten der Erdkruste erklärt. Schließlich wird die Abhängigkeit der möglichen Mineralienzahl von der Größe des mineralbildenden Systems — der Erdkruste — diskutiert.

Th. Bersin, Marburg/L.: „Zur Wirkungsweise des Vitamins C.“

Im Zusammenhang mit der Feststellung der reduktiven Aktivierung gewisser Disulfidenzyme durch HS-Glutathion¹⁷⁾ und der Möglichkeit der Beteiligung von Vitamin C an enzymatischen Synthesen¹⁸⁾ interessierte die bekannte Tatsache, daß die Nebennieren gewisser Säugetiere unter allen untersuchten Organen den höchsten Gehalt an Glutathion und Ascorbinsäure besitzen. In gemeinsamen Versuchen mit Dr. Köster und Dr. med. Juszat wurde gefunden, daß beim experimentellen Skorbut des Kaninchens nicht nur die Ascorbinsäure, sondern auch das Glutathion in den Nebennieren stark abnimmt. Zufuhr von Vitamin C (als Na-Ascorbinat in Trockenampullen von Hoffmann-La Roche) bewirkt nicht nur Steigerung des Gehalts der Nebennieren an Ascorbinsäure, sondern auch an Glutathion auf den Normalwert.

mg-% in beiden Nebennieren (Frischgewicht)	an Ascorbinsäure	an GSH + GSSG
1. Normal ernährt.....	173	897
2. Normal ernährt.....	205	682
3. 14 Tage Mangelkost	188	744
4. 14 Tage Mangelkost	133	752
5. Avitaminotisch	93	478
6. Avitaminotisch	63	513
7. Avitaminotisch (exitus)	38	224
8. Avitaminotisch, 4 Wochen vorher 6mal im vorderen Redoxon ...	205	653

Im Blut ist 3 min nach Injektion von Vitamin C die Ascorbinsäure nicht nachweisbar. Im Harn wurde nach Injektion, aber auch nach peroralen Gaben nach 4—7 h eine erhöhte Ausscheidung von Ascorbinsäure gefunden.

Einer der Gründe für das gemeinsame Vorkommen von Glutathion und Ascorbinsäure in der Nebenniere könnte in der Schutzwirkung des GSH gegenüber oxydativen Veränderungen der Ascorbinsäure liegen, ebenso wie andererseits GSH und Ascorbinsäure die Autoxydation von Adrenalin

¹⁶⁾ Vgl. hierzu das ausführliche Sammelreferat von I. u. W. Noddack, diese Ztschr. 47, 155 [1934].

¹⁷⁾ Bersin, Ergebn. d. Enzymforsch. 4, 68 [1935].

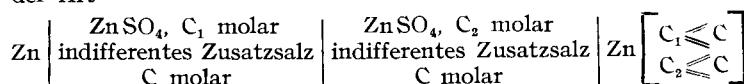
¹⁸⁾ Bersin u. Köster, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233, 59 [1935].

hemmen (Welch, Abderhalden). In Bestätigung der Angaben von de Caro und Giani wurde gefunden, daß bei der Luftoxydation der Ascorbinsäure schon 1% GSH bei $p_H = 7$ fast völlig schützt, während bei $p_H \approx 4,7$ die Schutzwirkung von Cystein oder GSH schon viel geringer ist. Es handelt sich zweifellos um die Bindung von Cu-Spuren (v. Euler) als Mercaptid.

E. Baars, Marburg: „Experimentelle Ermittlung wahrer Dissoziationsgrade.“

Über die wahren Spaltungsgrade starker Elektrolyte ist bisher Sicheres nicht bekannt. Alle früher zur Bestimmung von Dissoziationsgraden benutzten Methoden (außer optischen, die jedoch aus anderen Gründen nicht allgemein anwendbar sind) liefern stets ein Produkt $\alpha \cdot f$ aus wahren Spaltungsgrad α und dem durch interionische elektrostatische Kräfte bedingten Abweichungskoeffizienten f (wahren Aktivitäts- bzw. Leitfähigkeitskoeffizienten). Die theoretische Berechnung von f ist nach Debye-Hückel-Onsager nur für extrem verdünnte Lösungen möglich; die exaktere Berechnung von f_a nach Gronwall, La Mer und Sandved begegnet Schwierigkeiten wegen ungenügender Kenntnis der Ionendurchmesser. Wenn auf dem Boden der letztgenannten Theorie mit praktisch vollständiger Spaltung beispielsweise vieler anorganischer Salze auch in Konzentrationen von einigen Zehntel Mol/l gerechnet wird, so stehen dem vorläufig die Ergebnisse anderer Forscher entgegen. Nernst z. B. schließt aus thermischen Effekten schon bei 1-1-wertigen Salzen in 0,1 m wäßriger Lösung auf undissoziierte Anteile bis zu 10%. Davies errechnet aus den Abweichungen der experimentell ermittelten Leitfähigkeiten vom Debye-Onsager'schen Grenzgesetz Dissoziationskonstanten K_a von 0,5 bis 5 für 1-1-wertige, 0,01 bis 0,5 für 1-2-wertige und $\sim 10^{-3}$ für 2-2-wertige Salze.

Vortr. hat zusammen mit H. Gemsa galvanische Ketten der Art



gemessen. Die EMK derartiger Ketten ist allgemein

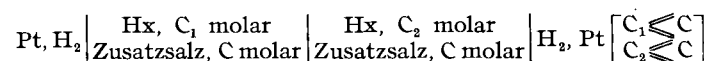
$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{f_1 \cdot \alpha_1 \cdot C_1}{f_2 \cdot \alpha_2 \cdot C_2} + E_D,$$

sie kann aber, weil das Diffusionspotential E_D bei der beiderseits gleichen und hohen Konzentration des indifferenten Zusatzsalzes praktisch verschwinden muß und auch die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 wegen des überwiegenden Einflusses des Zusatzsalzes praktisch gleich werden sollten, mit weitgehender Annäherung wiedergegeben werden durch

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\alpha_1 \cdot C_1}{\alpha_2 \cdot C_2}.$$

Die Messungen ergaben für Zinksulfat von $c \approx 0,002$ bis $c \approx 0,4$ Mol/l bei Verwendung verschiedener Zusatzsalze (Natriumperchlorat 5 m und Magnesiumsulfat 1,8 m) innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,1 bis 0,2 mV Übereinstimmung mit der letzten Gleichung bei Annahme von $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$. Daraus folgen unter Berücksichtigung der genannten Fehlergrenzen Dissoziationskonstanten $K_a > 10$ (in 5 m NaClO_4) bzw. $K_a > 100$ (in 1,8 m MgSO_4) und $K_a > 0,5$, ein Wert, der um mehr als zwei Zehnerpotenzen über dem von Davies angenommenen liegt.

Das gleiche Prinzip wurde zur Untersuchung des Dissoziationszustandes von in flüssigem Ammoniak gelösten Säuren benutzt. Es wurden Ketten folgender Anordnung gemessen:



Zur Untersuchung gelangten (bei -50°) HCl , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und H_2O . Als indifferentes Zusatzsalz kam KJ (3,2 m) zur Anwendung. Salzsäure und Essigsäure erwiesen sich bei Konzentrationen bis zu $\sim 0,1$ m, wieder innerhalb einer Fehlergrenze von 0,1 bis 0,2 mV, als praktisch vollständig dissoziiert, d. h. auch praktisch vollständig zu Ammoniumsalzen umgesetzt. Für Phenol und Wasser konnten „Dissoziationskonstanten“ $K_a \approx 10^{-3}$ bzw. $K_a \approx 10^{-8}$ ermittelt werden, also Werte, die um 7 bis 8 Zehnerpotenzen über den in wäßriger

Lösung von Zimmertemperatur bekannten liegen. — Aus Messungen an NH_4Cl -Konzentrationsketten mit Überführung hatte Zintl schon früher den Schluß sowohl auf vollständige Dissoziation des NH_4Cl in flüssigem Ammoniak als auch auf Anwendbarkeit der *Debye-Hückelschen* Theorie (in der 2. Näherung mit angepaßten Ionendurchmessern) gezogen. Da hierbei jedoch ein Irrtum bei Berechnung des Diffusionspotentials unterlaufen ist, können diese Messungen weder für das eine noch für das andere als beweisend angesehen werden.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen, u. a. zur Ermittlung von Komplexeleichgewichten, fortgesetzt.

P. Royen, Frankfurt a. M.: „Konstitution und Bildungsmechanismus des ‚festen‘ Phosphorwasserstoffs P_{12}H_6 “.

Eine genaue Untersuchung des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs P_{12}H_6 ergab, daß es sich hier um eine Adsorption von gasförmigem Phosphorwasserstoff PH_3 an amorphem Phosphor handelt. Der amorphe Bau ergab sich aus der Röntgenanalyse (*Debye-Verfahren*), die keinerlei Anzeichen für den kristallinen Zustand aufwies. Das gleiche gilt für den sogenannten orangefarbenen Phosphorwasserstoff P_6H_6 , den Stock¹⁹⁾ durch Erhitzen von P_{12}H_6 auf 175–200° erhielt. Daß der gesamte Wasserstoff als PH_3 -Wasserstoff in dem System enthalten ist, beweist das Verhalten von P_{12}H_6 gegen starke Basen. Im Gegensatz zu Schenk²⁰⁾ wurde festgestellt, daß hier keine Salzbildung auftritt, sondern die schwer flüchtige Base Piperidin fast den gesamten Phosphorwasserstoff schon bei Temperaturen bis zu 50° in Freiheit setzt. Zurück bleibt ein System von amorphem Phosphor und adsorbiertem Piperidin. Der thermische Abbau von P_{12}H_6 verläuft, wie schon Stock andeutet, so, daß bis etwa 275° nur PH_3 entweicht, wobei in dem Gebiet von 175–200° eine relativ stabile Phase durchschritten wird, die ungefähr der summarischen Zusammensetzung P_6H_6 entspricht. Die Phosphinabgabe ist in scheinbarem Widerspruch zu der Vorstellung der Adsorption nahezu irreversibel. Die PH_3 -Abgabe geht aber parallel mit einer Kornvergrößerung des amorphen Phosphors, der dabei in den gewöhnlichen roten Phosphor übergeht und hierbei seine Adsorptionsfähigkeit einbüßt. Der Bildungsmechanismus ist so zu denken, daß P_6H_6 in Phosphor und PH_3 disproportioniert (eventuell unter Zwischenbildung höherer Homologen), und der gebildete feinverteilte Phosphor PH_3 bis zur maximalen Zusammensetzung P_{12}H_6 adsorbieren kann. Man kann diesen Zerfall im Gegensatz zu den gebräuchlichen Darstellungsmethoden in flüssigem P_2H_4 vornehmen durch Eintragen einer Spur P_{12}H_6 , wobei unter lebhafter PH_3 -Abgabe ein vollkommen durchsichtiges Gel zurückbleibt von der ungefähren Zusammensetzung P_{12}H_6 , das auch nach längerem Stehen vollkommen durchsichtig bleibt. Weitere experimentelle Einzelheiten sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

E. Klenk, Tübingen: „Über die Cerebronsäure“²¹⁾.

Vortr. gab einen Überblick über die von P. A. Levene und Mitarbeitern im Verlauf der letzten 23 Jahre veröffentlichten zahlreichen Arbeiten über die Cerebronsäure und stellte ihnen das Ergebnis der in der Hauptsache bereits bekannten eigenen Untersuchungen gegenüber.

¹⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2839 [1909].

²⁰⁾ Ebenda 36, 4205 [1903].

²¹⁾ Vgl. a. den Abschnitt „Cerebroside“ im Beitrag Klenk, diese Ztschr. 47, 273 [1934].

Intern. Verein der Chemiker-Coloristen.

Tagung der Sektion Schlesien-Niederlausitz in Hirschberg am 18. Mai 1935.

Vorsitzender Dr. Kind, Sorau.

Dr. L. Lompe, Sorau: „Gewinnung und Verwertung deutscher pflanzlicher Textilrohstoffe“¹⁾.

Die Rohstofffrage auf textilen Gebieten ist für Deutschland eine der wichtigsten, betrug doch im letzten Jahre der Einfuhrüberschuß für Textilien 414 Mill. RM. In der großen Gruppe der Pflanzenhaare, d. s. Fasern, die an Früchten oder Samen sitzen, würden uns Distel, Weidenröschen, Rohrkolben, Woll-

gras, Weide, Pappel, Löwenzahn u. a. zur Verfügung stehen. Die Fasern sind aber hart, spröde und brüchig, weil sie beträchtliche Mengen Lignin enthalten, überdies sind sie glatt und ohne Spinnstruktur. Nach Entfernung des Lignins ist die Festigkeit der Fasern ungenügend. Alle Versuche, solche einheimischen Pflanzenhaare als Spinnstoffe zu verwerten, sind gescheitert.

Anders liegen die Verhältnisse bei der zweiten Hauptfasergruppe, den Bastfasern. Pflanzen, die Bastfasern enthalten, gedeihen bei uns in großer Zahl, z. B. Hopfen, Lupine, Ginster, Malve, Nessel, Schilf. In den letzten Jahren haben einige weitere solcher Pflanzen das Interesse auf sich gezogen, wie die Textilmalve, dann eine Brotex genannte aus England kommende Pflanze, die Schlingpflanze *Araujia*, und die grüne Ramie, schließlich die *Yucca*, deren Fasern aus den Blättern gewonnen werden. Augenblicklich sind auch wieder Versuche im Gange, die in der Weidenrinde reichlich enthaltenen Fasern nutzbringend zu verwerten.

Die genannten Fasern können durch Einwirkung von Bakterien auf die zwischen den Zellen oder Zellbündeln befindlichen Pektinstoffe freigelegt werden, d. h. durch Röste, oder durch Behandlung mit Chemikalien, wobei in der Hauptsache alkalische Lösungen in Betracht kommen. Größere Bedeutung können alle die genannten Pflanzen nicht gewinnen gegenüber Flachs und Hanf, deren Anbau in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr zurückgegangen war, heute aber wieder eine tatkräftige Förderung erfahren hat.

Die Aufbereitung des Flachses zum spinnfertigen Produkt geschieht durch Rösten, Knicken, Schwingen und Hecheln, wobei man eine feine, lange Faser, den Hechelflachs, und die dabei abfallenden Wergarten, Schwing- und Hechelwerg, erhält. Neben diesem Jahrtausende alten Verfahren hat man schon oft weniger umständliche Arbeitsweisen zu entwickeln versucht, z. B. die biologische Röste durch chemische Behandlung zu ersetzen; diese Versuche sind bis heute nicht erfolgreich, besonders wegen der zu hohen Kosten des chemischen Aufschlusses. Man hat ferner eine Gewinnung der Fasern ohne Röste auf rein mechanischem Wege angestrebt; die so gewonnenen Fasern sind bei schlechter Ausbeute rau, hart und weniger spinnbar, die Gespinste daraus wenig haltbar infolge von Gärungserscheinungen in feuchter Luft. Aussichtsreich erscheint dagegen ein Verfahren, den Bast mechanisch zu gewinnen und dann die Klebstoffe chemisch zu entfernen; nur darf die chemische Behandlung nicht im fertig gesponnenen Garn vorgenommen werden, weil dieses zu ungleichmäßig und wenig fest wird.

Neben der Verarbeitung des Flachses zu Langfasern erscheint eine solche zu Kurzfasern, d. h. zu Einzelzellen oder auch zu Bastbündeln, die aus wenigen Einzelzellen bestehen, aussichtsvoll; diese Zerteilung, Kotonisierung, kann durch Einwirkung von Alkalien erreicht werden, die Kurzfasern lassen sich mit anderen Fasern, z. B. Baumwolle, Kunstseide, Wolle verspinnen. Je nach der gewünschten Durchschnittslänge der Kurzfasern, die für Wollzumischung größer sein kann als für Baumwolle, ist die Wirkung der Alkalien hinsichtlich Konzentration, Temperatur oder Einwirkungsdauer der Bäder zu verändern. In Frage kommen für die Kurzfaserverstellung die Abgänge der Leinenspinnerei, der Kreuzungslein, soweit er nicht für die Zwecke der Langfaserverarbeitung verwendet wird, und die bisher nur für die Gewinnung der Leinsaat gebauten Ölleine. Außerdem kommt für die Kotonisierung der Hanf in Betracht. Besonders geeignet erscheint die Vermischung von Flachs- oder Hanfkurzfasern mit den immer mehr an Bedeutung gewinnenden deutschen Kunstspinnfasern, weil hier die gute Naßfestigkeit der Flachs- und Hanfkurzfasern ausgleichend wirken kann. —

Dr. H. Rath, Forst: „Die Kunstfaser als Rohstoff der Tuchindustrie“.

Ein teilweiser Ersatz der Wolle durch Kunstfasern ist in der Streich- und Kamgarntuchindustrie ohne wesentliche Fabrikationsschwierigkeiten durchzuführen. Wegen der verhältnismäßig ungünstigen Elastizitäts- und Naßfestigkeitseigenschaften der Kunstfasern sind in der Naßappretur gewisse Richtlinien zu beachten, um die Ware vor einer Faserschädigung und eventuellen Striemenbildung zu bewahren. Die Güteeigenschaften der Fertigware werden durch die Kunstfaser,

¹⁾ Vgl. hierzu die Vortragsagung des Reichsnährstandes; bes. den Vortrag Schilling, „Das Faserproblem“, diese Ztschr. 48, 178 [1935].