

es sich um Voraussagen handelt — zurzeit noch begrenzt auf solche Fälle, wo unter chemisch sehr ähnlichen Verbindungen eine rohe Auswahl getroffen werden soll.

Insofern liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei unseren Kenntnissen über den Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit, wo man ebenfalls nur bei solchen Verbindungen Vergleiche und Voraus-

sagen machen kann, die polare Atomgruppen mit ange-nähert gleicher Festigkeit der Elektronenbindung besitzen⁸⁾.

Tiefere Erkenntnisse hier werden sich zweifellos auch auf das Problem der pharmakologischen Wirkung auswirken. [A. 106.]

⁸⁾ W. Hückel in *Debye*, Dipolmoment und chemische Struktur, Verlag S. Hirzel, 1929.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung

der Mittel- und Ostdeutschen Chemiedozenten

am 19. und 20. Oktober 1935 in Halle.

Fr. Hein und H. Regler, Leipzig: „Optisch aktive Silberkomplexe.“

Es gibt eine Reihe von Komplexsalzen des Silbers, in welchen sich dieses koordinativ 4 zählig betätigt, und zwar unabhängig vom Wertigkeitszustand (1 bzw. 2), z. B. $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_4]\text{NO}_3$, $[\text{Ag}(\text{dipyridyl})_2]\text{NO}_3$ u. $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{S}_2\text{O}_8$. Das Silber ähnelt also in dieser Beziehung seinen Atom-Homologen Cu, Au und Pd, Cd. Wie dort erhebt sich die Frage nach der Konfiguration, d. h. ob die Liganden plan bzw. räumlich gruppiert sind.

Zur Entscheidung geeignete Komplexsalze wurden mit Oxychinolin erhalten. Sie entsprechen der Formel $[\text{Ag}(\text{Oxin})_2]\text{X}$ und erweisen sich als verhältnismäßig stabil. Selbst farblos gehen sie durch Säurebspaltung, z. B. mit Ammoniak, in eine intensiv gelbe Anhydrobase $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{O} - \text{Ag} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]$ über, die umgekehrt durch Säureaddition ohne Änderung des Ag-Oxin-Verhältnisses wieder Salze vom ursprünglichen Typ liefert. Bei räumlicher, d. h. am wahrscheinlichsten tetraedischer Anordnung der Oxin-Liganden, die nach allem 2-zählig in ihren Komplexverbindungen auftreten, ergeben sich folgende Raumbilder:



Danach müssen die gewöhnlichen Salze racemische Gemische sein, die in bekannter Weise mittels optisch aktiver Säuren trennbar sein sollten. Es gelang in der Tat, mit hochgereinigter Brom-d-Camphersulfosäure verschieden drehende Fraktionen des Silberdioxin-Brom-Camphersulfonates herzustellen, deren spezifische Drehungen sich im Extremfall um mehr als 10° bei $\pm 0,5^\circ$ Fehlerbreite unterschieden, und die sich (umfangreiche analytische Kontrolle) völlig identisch erwiesen. Damit dürfte die räumliche Lagerung der Liganden in Komplexen des 4 zähligen Silbers weitgehend gesichert sein. Eine optische Aktivität des vorliegenden Silberkomplexes ist nur bei tetraedischer Anordnung verständlich.

Aussprache: Gleu: Die meisten positiv 2 wertigen Ionen liefern Oxichinolin-Komplexe mit 2 Molekülen Oxichinolin. Eine Ausnahme macht das 2 wertige Uranyl-Ion (UO_2), das mit 3 Mol Oxichinolin gefällt wird. Die bisher unverständliche Tatsache erklärt sich analog den vom Vortr. diskutierten Verhältnissen beim Silber, indem ein Übergang zur Koordinationszahl 6 erfolgt. Möglicherweise verhalten sich auch diese Uranyl-oxichinolin-Komplexe als Anhydrobasen. Die Salze müßten sich dann ebenfalls in optisch aktive Verbindungen aufspalten lassen. — Ruff: In Anbetracht dessen, daß die angenommene koordinative Zweiwertigkeit des Oxichinolins doch wohl noch einer Sicherung bedürfte, gewinnt der sie im vorliegenden Fall beweisende Nachweis der optischen Aktivität besondere Bedeutung.

W. Klemm, Danzig: „Das magnetische Verhalten von Verbindungen der höheren Übergangselemente, insbesondere von Molybdän-, Wolfram- und Rhenium-Verbindungen“¹⁾.

¹⁾ Vgl. Klemm, „Die Bedeutung magnet. Messungen für chem. Fragen“, diese Ztschr. 48, 617 [1935].

H. Menzel, Dresden: „Natürlicher und künstlicher Kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “ (Unter Mitarbeit von H. Schulz und H. Deckert.)

Das Mineral Kernit (Rasorit), in Californien in ungeheuren Lagern erschlossen und seit 1928 zum allerwichtigsten Rohstoff der gesamten Borax- und Borsäureweltproduktion geworden, ist morphologisch wie chemisch höchst bemerkenswert. Monoklin kristallisierend, zeichnet sich Kernit durch ganz hervorragende Spaltbarkeit nach Basis und Orthopinakoid aus; beim Zerkleinern zerfasert er wie Asbest. Als 4-Hydrat Individuum fügt er sich nicht in das wohlstudierte System Biborat – Wasserdampf ein, läßt keinerlei genetische Zusammenhänge mit den anderen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Hydraten erkennen und widersetzt sich hartnäckig seiner künstlichen Darstellung.

Über Dampfdruckpuffern von 60–75% relativer Feuchtigkeit bleibt Kernit nach vielen Monaten unverändert. Über P_2O_5 oder thermisch bei 100–120° wird er zu einem kristallinen 2-Hydrat mit neuem Gitterbild abgebaut, reversibel, denn diese Abbaustufe läßt sich über genannten Dampfdruckpuffern bis zum Kernit, nicht aber darüber hinaus rückwässern. Gegenüber dem beim 10- bzw. 5-Hydrat-Abbau auftretenden amorphen 2-Hydrat sei dieses kristalline 2-Hydrat als Metakernit bezeichnet. Metakernit geht bei höherer Temperatur (160–180°) in amorphes 1-Hydrat über, nun aber irreversibel, denn letzteres wird von Wasserdampf über amorphes 2-Hydrat zu kristallinem 5- und weiter 10-Hydrat aufgebaut. Die (irreversible) 5-Hydrat-Bildung an Kernitoberflächen in feuchter Atmosphäre dürfte nicht über eine Reaktion Bodenkörper – Dampfphase, vielmehr auf dem Umweg über oberflächliche Kondensationshäute, also über gesättigte Lösung verlaufen, wie auch das instabile System Kernit + Lösung bei Zimmertemperatur bald das stabile 10-Hydrat oder metastabile 5-Hydrat — namentlich wenn mit solchem geimpft — auskristallisieren läßt.

Das „Chemische Zentralblatt“ verzeichnet bis heute noch keine geglückte Kernitsynthese; die amerikanische geologische Literatur (W. Schaller) berichtet über eine, überdies schwer reproduzierbare Darstellung winziger Kriställchen durch Wells, Washington (1930), unter engbegrenzter, komplizierter und langwieriger Arbeitsweise bei 150°, mit welchem Einzelversuch aber noch wenig Einblick in die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen des Kernits gewonnen ist.

Nach manch vergeblicher Bemühung erhielten wir aus Systemen mit 4,5–6 Mol Bruttowasser, in verschlossenem Rohr etwa 20 h zwischen 130 und 140° erhitzt, schön ausgebildete, bis 2 mm große, morphologisch und röntgenographisch als Kernit erkannte Kristalle als Bodenkörper neben Lösung; und diese Kernitbildung aus 5-Hydrat in Gegenwart wäßriger Lösung ließ sich sowohl an wasserreicheren Ansätzen (über 10 Mol hinaus) wie auch bei tieferen Temperaturen, wenschon dann immer träger verlaufend, praktisch bis 84° verfolgen. Entstanden dabei freiwillig keine noch größeren Kristallindividuen, so gelang es, an die unregelmäßigen Begrenzungen von Spaltstücken aus natürlichem Kernit im Bildungsgebiet aus gesättigter Lösung geradezu modellmäßige künstliche Kristallflächen von cm-Dimensionen — darunter anscheinend einige am Mineral noch nicht beobachtete — anzuzüchten, deren kristallographische Auswertung im Gange ist.

Das stabile Existenzbereich des Kernits wurde durch Aufnahme seiner Löslichkeitspolytherme klargestellt: diese verläuft bis 60° hinab unterhalb des bisher als stabil geltenden 5-Hydrates, schneidet die 10-Hydrat-Kurve bei 57,5° (Übergang $4 \rightleftharpoons 10$ -Hydrat), läßt sich aber zufolge rascher Bodenkörperumwandlung nicht streng ins metastabile Gebiet ver-

folgen. Das so leicht gewinnbare und praktisch erstaunlich beständige 5-Hydrat erweist sich somit gegenüber wäßriger Lösung als durchweg metastabil, während der — namentlich von 100° abwärts — in seiner Bildung immer stärker gehemmte Kernit das unerwartet weite stabile Existenzgebiet zwischen rd. 58 und 152° (seinem kongruenten Schmelzpunkt) innehat. Daraus ergeben sich für den Geologen neue und wesentlich erweiterte Unterlagen zur genetischen Deutung der californischen Kernitlager.

H. Brederick, Leipzig: „Kohlenhydrate und Furfurol“.

Als Modellversuche für Nucleotid-Synthesen wurden Kondensationen zwischen Kohlenhydraten und Furfurol durchgeführt. α - + β -Methylglucosid, α -Methylgalaktosid, α -Methylmannosid und Glucose lieferten je eine 4,6-Monofuryliden-Verbindung. Die Konstitution jeder Verbindung konnte durch Überführung in eine bereits bekannte Verbindung sichergestellt werden. Nach Acetylierung und anschließender unter milden Bedingungen durchführbaren Abspaltung des Furfurolrestes gelang erstmals die Darstellung des kristallisierten 2,3-Diacetyl- β -methylglucosids und 2,3-Diacetyl- α -methylmannosids. Vom α -Methylmannosid ausgehend gelang außerdem die Darstellung des 2,3; 4,6-Difuryliden- α -methylmannosids. Seine Bildung wird begünstigt durch die cis-Stellung der OH-Gruppen an den C-Atomen 2 und 3. Sorbit lieferte ein Tri- und ein Monofuryliden-Derivat. Aus dem Trifurylidenorbit entstand durch partielle Hydrolyse ein Difurylidenorbit. Ausgehend von Mannit konnte ein Tri- und Monofurylidenmannit erhalten werden. Furfurol läßt sich jeweils unter milderen Bedingungen abspalten als Benzaldehyd aus den entsprechenden Benzyliden-Verbindungen. Dies dürfte von Vorteil sein für die Reindarstellung von partiell acylierten Kohlenhydraten.

H. Lütgert, Halle: „Die Abspaltung von Brom aus Bromdiphenyl-äthan-Verbindungen.“

α -Brom-dibenzyl (I) reagiert in alkoholischen Lösungen ganz außerordentlich leicht mit Silbersalzen. Meist wurde Silberperchlorat zu den Versuchen verwandt. Dabei entsteht quantitativ Silberbromid, freie Säure und das dem verwandten Alkohol entsprechende α -Alkoxy-dibenzyl. Ganz analog reagiert $C_6H_5CO-CHBr-C_6H_5$ (II). Mit alkoholischer Alkalilauge oder mit Alkali-Alkoholat dagegen ergibt I Stilben. Stilben entsteht auch, wenn man Silberperchlorat auf I in benzolischer Lösung einwirken läßt. Mit II ergibt Alkali-Alkoholat Benzoin³⁾. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion des Bromids mit alkoholischer Alkalilauge oder mit Alkali-Alkoholat von vornherein einen anderen Verlauf als die Reaktion mit Silbersalzen zeigt. Diese beginnt anscheinend mit der Bildung einer Komplexverbindung zwischen Silberperchlorat und dem Bromid. Eine solche Komplexverbindung wurde bei der Umsetzung von Silberperchlorat mit II in Benzol beobachtet. Sie zerfiel aber sehr rasch unter Bildung von Überchlorsäure und Silberbromid.

Aussprache: Helferich: Das in 6-Stellung an Stelle der OH-Gruppe sitzende Br in Glucose u. a. Zuckern wird in Methanol mit Ag F neben anderen Reaktionen gegen CH_3O ausgetauscht. — Butenandt: Beim Umsatz von α -Bromketonen mit Alkalisalzen organischer Säuren in alkoholischer Lösung beobachtet man oft die Bildung von α -Oxyketonen. Wahrscheinlich findet Umesterung primär entstehender Ester mit dem Lösungsmittel statt. — Brass (Prag) empfiehlt die Einwirkung von Na_2S auf die Brom-diphenyl-äthane, die unter Umständen den Ausgangsstoff für die Darstellung von Tetraphenyl-thiophen liefern könnte, eine Verbindung, die nicht nur präparativen Wert haben dürfte.

H. Scheibler, Berlin: „Über Diphenyl-acetale des Kohlenoxyds und des Diphenyl-ketens.“

Gemeinsam mit M. Depner wurde die Befähigung der Diphenoxy-essigsäure und ihrer Derivate zur „Kohlenoxydacetal-Spaltung“ untersucht. Die freie Säure liefert beim Erhitzen neben anderen Produkten Kohlenoxyd-diphenyl-acetal bzw. dessen hydrolytische Spaltprodukte: Phenol und Ameisensäure. — Diphenoxy-acetylchlorid spaltet beim

Erhitzen CO ab und geht bei der Destillation in Diphenoxy-chlormethan $(C_6H_5O)_2CHCl$ über unter Anlagerung von HCl an $C^{II}(OC_6H_5)_2$. — Diphenoxy-essigsäure-triphenyl-methylester zerfällt bei 160° im Vakuum in CO_2 , Triphenylmethan und die Zersetzungsprodukte von $C^{II}(OC_6H_5)_2$. — Aus Diphenoxy-chlormethan und Triphenyl-methyl-natrium wird nicht Triphenyl-acetaldehyd-diphenylacetal gebildet, sondern dessen Spaltprodukte: Triphenylmethan und an Stelle von $C^{II}(OC_6H_5)_2$ dessen Dimerisationsprodukt: Dikohlenoxyd-tetraphenylacetal $(C_6H_5O)_2C:C(OC_6H_5)_2$. — Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal $(C_6H_5O)_2CH \cdot CCl(C_6H_5)_2$ (aus Diphenoxy-essigsäure-äthylester und Phenyl-magnesiumbromid; dann Ersatz der Hydroxylgruppe des gebildeten Carbinols durch Chlor) liefert mit Phenyl-magnesiumbromid α, α -Diphenyl-vinyl-phenyläther $C_6H_5O \cdot CH:C(C_6H_5)_2$ unter Abspaltung von $C_6H_5O \cdot MgBr$. — Durch Erhitzen mit Chinolin wird Diphenylketen-diphenylacetal $(C_6H_5O)_2C:C(C_6H_5)_2$ unter Abspaltung von HCl gebildet.

H. Scheibler, Berlin: „Über Ketenacetale und ihre Reaktionen.“

F. Adickes⁴⁾ hat die Angaben des Vortr. über Ketenacetale für irrtümlich erklärt. Zur Klarstellung wird auf folgende hingewiesen: Das flüssige Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal $C_6H_5 \cdot CH:C(OC_2H_5)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Doppelbindung refraktometrisch nachgewiesen) entsteht neben seiner 40° höher siedenden C-isomeren Form, dem Phenyl-malonsäure-diäthylester $C_2H_5O \cdot OC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ bei der Einwirkung von Chlor-ameisensäure-ester auf Kalium-phenylessigester $C_6H_5 \cdot CH:C(OC_2H_5)_2OK$. Mit Platinmohr wird das Ketenacetal in den stabilen Phenyl-malonsäure-ester umgelagert, der nach der Verseifung als Phenyl-malonsäure (F. 151,5°) identifiziert wurde, während das Ketenacetal bei der Verseifung Phenyl-essigsäure (F. 76°) liefert. — Das kristallisierte Phenyl-keten-äthyl-säure-acetal entsteht neben Benzoyl-phenyl-essigsäure-äthylester bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kalium-phenylessigester. Nach der Behauptung von Adickes soll die erstere Verbindung α, β -Diphenyl- β -benzoyl-acrylsäureester sein, also die Benzoylverbindung der Enolform des Benzoyl-phenylessigesters. Dem widersprechen die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen. — Außerdem wurde noch neuerdings Phenyl-keten-methyl-benzoyl-acetal (F. 86°) in analoger Weise dargestellt und außer den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten auch der Methoxylgehalt ermittelt, der theoretisch auf das Ketenacetal stimmte (12,21%), während sich für die von Adickes angenommene Verbindung 8,66% berechnen. — Gelegenheit zur Bildung von α, β -Diphenyl- β -benzoyl-acrylsäureester ist gegeben, wenn überschüssiges Kalium neben Kalium-phenylessigester bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid vorhanden war. — Das vom Vortr. im Jahre 1921 als Spaltprodukt des „primären Reaktionsproduktes“ von Essigester mit Natrium entdeckte Keten-diäthylacetal $CH_2:C(OC_2H_5)_2$ hat in allen größeren Lehrbüchern der Organischen Chemie seinen Platz gefunden⁵⁾. Es war früher wegen seiner wenig auffälligen Eigenschaften der Beobachtung entgangen; charakteristisch sind die Reaktionen, in denen der ungesättigte Charakter dieser Verbindung zum Ausdruck kommt, nämlich die Entfärbung von sodaalkalischer Permanganat-Lösung und von Brom in Chloroform. Hierbei entstehen Äthylbromid und Bromessigester, die als Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumbromid und als Bromacetyl-urethan nachgewiesen wurden⁵⁾. Daß diese Reaktionen durch beigemischten Acetessigester hervorgerufen werden, wie Adickes behauptet, ist deshalb ausgeschlossen, weil letzterer etwa 100° höher siedet. Das durch fraktionierte Destillation gereinigte Ketenacetal zeigt natürlich nicht die typische Reaktion des Acetessigesters mit Ferrichlorid. Die Reinheit des erhaltenen Präparates ergab sich aus den Analysen (Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Äthoxyl-Bestimmungen) sowie aus der refraktometrischen Untersuchung, die ganz normale Werte lieferte. (Vorführung der charakteristischen Reaktionen.)

³⁾ Vortrag auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten in Gießen, Mai 1935, vgl. diese Ztschr. 48, 400 [1935].

⁴⁾ Genaue Darstellungsvorschrift: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 66, 428 [1933].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 458, 38 [1927].

²⁾ Widman, Liebigs Ann. Chem. 400, 129 [1913].

U. Hofmann, Berlin: „*Untersuchungen zur innerkristallinen Quellung des Montmorillonits*.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit W. Bilke.)⁶⁾

Die Mineralien der Montmorillonitgruppe sind bisher die einzigen natürlichen Mineralien, die die eindimensionale innerkristalline Quellung zeigen, die an Graphitoxyd zuerst beobachtet wurde. Sie nehmen also kontinuierlich und umkehrbar Wasser in ihr Kristallgitter auf unter kontinuierlicher Änderung nur einer Gitterdimension. Montmorillonit ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$) ist als reines Mineral selten, aber weitverbreitet als Tonbestandteil vieler Böden, Mergel, und besonders der Bentonite und der Fullererden. Die chemische Zusammensetzung der Montmorillonitminerale kann schwanken, da Al im Gitter durch Fe bzw. Mg ersetzt werden kann. Eine Grundlage der Quellung ist, daß Montmorillonit ein Schichtgitter bildet, in dem die Aluminiumsilicatschichtebenen untereinander nur durch van der Waals'sche Kräfte zusammenhalten. Die Röntgenanalyse zeigt, daß die Schichtebenen zwar parallel und in ziemlich gleichem Abstand übereinandergelagert sind, aber sonst keine Orientierung zueinander besitzen, so daß die Schichtebenen als Kreuzgitter interferieren.

Der Ablauf der innerkristallinen Quellung ist bis zu hohen H_2O -Dampfdrücken von der Art der austauschfähig gebundenen Basen unabhängig. Die Isotherme zeigt die bei Graphitoxyd und auch bei andersartigen Quellungsvorgängen beobachtete S-Form. Die Vergrößerung des Schichtebenenabstandes erfolgt linear mit der Menge aufgenommenen Wassers. Hieraus berechnet sich das Molvolumen des bei der Quellung aufgenommenen Wassers bei Montmorillonit wie bei Graphitoxyd = 12. Die Quellung verläuft bis zu einem Maximalwert der Gitteraufweitung, der im flüssigen Quellungsmittel erreicht wird und von dem pH der Lösung abhängig ist. Basenaustausch und Bleichwirkung des Montmorillonits erfolgen wahrscheinlich an der Gitteraußenfläche, so daß die innerkristalline Quellung mit diesen wichtigen Eigenschaften nicht in direktem Zusammenhang steht. Dagegen dürfte sie für den Wasserhaushalt der Montmorillonittonne von Bedeutung sein.

Aussprache: Menzel: Wirkt sich nicht die innerkristalline Quellung des Montmorillonits auf die Plastizität aus, da man doch Bentonittonzusätze zur Plastizitätsverbesserung wenig plastischer Tone anwendet? — Vortr.: Nein, denn die Plastizität hängt auch nur mit den austauschfähigen Basen zusammen, und man kann z. B. die Plastizität auch noch mit einem anderen Tonmineral, das nicht innerkristallin quillt, fast ähnlich steigern. — Klemm: Bleibt das Wasservolumen 12 unabhängig von der aufgenommenen Wassermenge, oder steigt es mit zunehmendem Wassergehalt etwas an? — Vortr.: Wie die Geradlinigkeit der Kurve zeigt und Differenzmessungen belegen, bleibt das Molvolumen bei kleinen und großen Wassermengen innerhalb der Meßgenauigkeit = 12.

E. Müller, Danzig: „*Über den Dissoziationsgrad des Hexaphenyläthans*“.

Für die Probleme der Chemie der freien Radikale ist die Kenntnis von Dissoziationswärmen hexa-arylsubstituierter Athane von besonderer Bedeutung. Die Bestimmung von Dissoziationswärmen beruht stets auf der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades, wofür bisher nur ein von K. Ziegler ausgearbeitetes optisches Verfahren geeignet ist. Das magnetische Verhalten freier Radikale bietet eine neue Möglichkeit, den Dissoziationsgrad dieser Verbindungen in Abhängigkeit von Verdünnung und Temperatur quantitativ zu ermitteln. Unter der experimentell gesicherten Annahme, daß der Paramagnetismus freier organischer Radikale nur von dem Spinnmoment verursacht wird (Σ -Zustand), läßt sich folgendes Prinzip der magnetischen Bestimmung von Dissoziationsgraden angeben: Aus der bei einer bestimmten Temperatur und Konzentration gefundenen Graum-Suszeptibilität für die Lösung errechnet sich nach der Mischungsregel die molare Suszeptibilität des gelösten Stoffes. Nach Anbringung der leicht meßbaren Korrektur für den Diamagnetismus erhält man die gesuchte paramagnetische Suszeptibilität. Der Dissoziationsgrad ergibt sich

dann aus dem Verhältnis des gefundenen zu dem unter der Annahme vollständiger Dissoziation berechneten Paramagnetismus.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit und der Grenzen der neuen Methode ist die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans erneut untersucht worden. Infolge der unumgänglichen Anwendung der Mischungsregel ist zur sicheren Ermittlung des Dissoziationsgrades eine hohe Genauigkeit der magnetischen Messungen erforderlich. Es gelingt, unter Ausschaltung von Fehlerquellen die Suszeptibilität der Lösungen bis auf einige Promille genau und damit auch den Dissoziationsgrad in befriedigender Weise festzulegen. Die aus den magnetischen Messungen ermittelte Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten ergibt für die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans in benzolischer Lösung den Wert $D = -11.6 \text{ Cal}$ mit einem Fehler von $\pm 1.7 \text{ Cal}$, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Angaben von K. Ziegler steht. Aus der Unabhängigkeit der magnetischen Methode von bestimmten, charakteristischen Absorptionsbanden ergibt sich eine Anwendungsmöglichkeit der neuen Methode auch dort, wo die optische nicht, oder nur schwierig durchführbar ist. Dagegen ist es auf magnetischem Wege nicht möglich, Stoffe mit geringem Dissoziationsgrad und geringer Löslichkeit zu untersuchen. Beide Methoden sind unabhängig von der Anwendung bestimmter Temperaturen und Lösungsmittel und dürften sich somit in befriedigender Weise ergänzen.

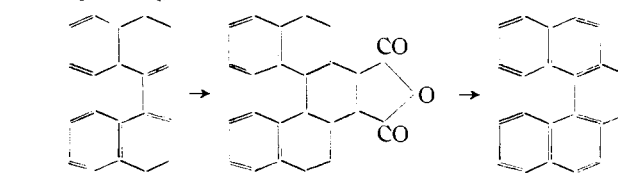
K. Tscherning, Danzig: „*Über die Chemie und Physiologie der Androsterongruppe*“⁷⁾.

Aussprache: Butenandt: Die bisher durchgeführten Untersuchungen über die Spezifität der männlichen Hormonwirkung machen wahrscheinlich, daß diese physiologische Wirksamkeit an den intakten Sterinkern mit zwei Sauerstoffatomen (Hydroxyl- oder Carbonylgruppen) an entgegengesetzten Enden des Moleküls geknüpft ist; der Eintritt einer Doppelbindung in Ring A oder B kann die Wirkung erhöhen oder herabsetzen, während der Eintritt weiterer Sauerstoffatome in Ring B die Wirksamkeit weitgehend aufhebt. — Die Versuche über die Genese der Keimdrüsenhormone und der Befund, daß die ungesättigten Vertreter der Androsterongruppe (z. B. Testosteron) am infantilen weiblichen Nagetier die Reaktionen des weiblichen Sexualhormons auslösen, stützen die bereits früher geäußerte Ansicht, daß Follikelhormone aus Testikelhormonen im Organismus entstehen können. Das reichliche Vorkommen von Östron im Harn des Hengstes kann durch diesen Übergang erklärt werden.

H. A. Weidlich, Danzig-Langfuhr: „*Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe*“.

Die Spezifität des weiblichen Sexualhormons Östron ist gering; es ist eine Anzahl teils natürlich vorkommender, teils künstlich gewonnener Stoffe bekannt, denen qualitativ die gleiche Wirkung zukommt. Ihnen allen gemeinsam ist lediglich das Vorhandensein eines mehr oder weniger hydrierten Phenanthrengerüsts. Dieses Bauschema teilen sie mit der Gruppe der bisher bekannten Hautkrebs erregenden Stoffe. — Zur Entfaltung der physiologischen Wirksamkeit des Östrons ist das Vorhandensein der freien oder doch leicht verseifbaren Hydroxylgruppe nötig. Es wurde deshalb versucht, die Wirksamkeit bekannter brunsterregender synthetischer Stoffe durch Einführung einer Hydroxylgruppe zu steigern. Jedoch erwiesen sich 1-Keto-7-oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren wie auch 1,2-Dimethyl-4-keto-7-oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren physiologisch unwirksam.

Auf der Suche nach möglichst einfachen Darstellungsweisen evtl. teilweise hydrierter Phenanthrenabkömmlinge wurde eine Methode entwickelt, die in einfacher Reaktionsfolge gute Erfolge verspricht. Sie besteht in der Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an substituierte Dihexenyle bzw. analog gebaute Stoffe, mit anschließender Dehydrierung und Decarboxylierung; z. B.:



⁷⁾ Der Vortrag wird demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

⁶⁾ Vgl. hierzu Hofmann, Endell u. Wilms: „Röntgenograph. u. kolloidchem. Untersuchungen über Ton“, diese Ztschr. 47, 539 [1934], u. Jacob, Hofmann, Loofmann u. Muegdefrau: „Chem. u. röntgenograph. Untersuchungen über die mineral. Sorptionssubstanz. im Boden“, Beiheft 21, im Auszug veröffentlicht diese Ztschr. 48, 585 [1935].

Nach diesem Schema lassen sich symmetrisch wie unsymmetrisch gebaute Phenanthrenabkömmlinge aufbauen.

Gut bewährt hat sich eine Abänderung des üblichen Verfahrens zur Dehydrierung mittels Selen: Es wird dabei in einem Lösungsmittel bis zum Siedepunkt erhitzt. Dadurch wird erreicht, daß die Substanz inniger mit dem Selen in Berührung kommt; die Einwirkung ist dadurch energischer, und das erlaubt, die Temperatur niedriger und die Reaktionsdauer kürzer zu halten. Gleichzeitig ist es dabei leicht, die durch den Siedepunkt des Lösungsmittels gegebene Temperatur konstant zu halten, was im Hinblick auf die bei verschiedenen Temperaturen oft unterschiedlich verlaufenden Dehydrierungen besonders wichtig erscheint. Auch das oft so lästige Sublimieren der Substanzen während des Erhitzens wird weitgehend vermieden. Die Wahl des Lösungsmittels hängt ab von der gewünschten Reaktionstemperatur und von der Natur des zu erwartenden Reaktionsproduktes.

Aussprache: Butenandt: Die physiologische Wirkung des Follikelhormons ist nach bisherigen Kenntnissen wesentlich unspezifischer als die des Testikelhormons; die nähere Untersuchung der „synthetischen Brunsstoffe“, die „als Dietriche“ das Schloß öffnen, zeigt aber, daß auch ihre Wirksamkeit an bestimmte Feinstrukturen geknüpft ist. Gesetzmäßigkeiten sind noch nicht erkennbar.

Kurt Brass, Prag: „Die Aufnahme von Phenolen und Oxy-carbonsäuren durch Cellulose.“

In einer früheren Arbeit⁸⁾ ist festgestellt worden, daß Phenole aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose aufgenommen werden. Es handelt sich dabei um Lösungsgleichgewichte. Die Vermehrung der Zahl der Hydroxylgruppen bedeutet eine kontinuierliche Steigerung der aufgenommenen Phenolmenge, dagegen ist die Stellung der Hydroxylgruppen ohne Einfluß auf die aufgenommene Menge. Zusammen mit O. Gronych wurde jetzt die Untersuchung in der Richtung auf die Pyrogallol-Gerbstoffe (Tannine) fortgesetzt. Die Versuche sind so ausgeführt worden, wie früher, und zwar vorwiegend auf Viscose, einige auch auf reiner Baumwollcellulose.

Beim Vergleich der Aufnahme der Phenole untereinander konnten die früheren Ergebnisse bestätigt werden. Neu hinzugekommen sind Resorcin, Oxyhydrochinon, Phloroglucin und Resorcyhydrochinon⁹⁾. Die konstanten und für jede Gruppe gleichen Teilungskoeffizienten findet man am Schluß. Zum Unterschied von diesen Lösungsgleichgewichten werden Benzoesäure und Phthalsäure von Viscose adsorbiert, der Hinzutritt einer weiteren Carboxylgruppe in die Benzoesäure bedeutet ein starkes Absinken der aufgenommenen Menge. Auch die Monoxybenzoesäuren (1,2, 1,3, 1,4) werden adsorbiert. Jedoch ist die Einführung einer Hydroxylgruppe ohne großen Einfluß auf die aufgenommene Menge, desgleichen auch die Stellung der Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe. Überraschenderweise folgt die Aufnahme der Dioxybenzoesäuren dem Gesetz der Lösung, zwei Hydroxylgruppen erhöhen stark die aufgenommene Menge, dagegen ist die Stellung der Hydroxylgruppen untereinander und zur Carboxylgruppe ohne Einfluß. Geprüft wurden im Vergleich mit Benzoesäure die Säuren 1,3,4, 1,3,5 und 1,2,5. Geht man nun zu den Trioxybenzoesäuren (Gallussäure), so bleibt die Aufnahme eine Lösung, aber die aufgenommene Menge sinkt stark ab. Wir finden für Gallussäure $Q = 3,1$, während für die genannten Dioxy-säuren $Q = 6,3$ festgestellt wurde. Erst die Digallussäure überragt bedeutend alle bisher geprüften Vorstufen mit $Q = 10,5$. Wir stehen in Übereinstimmung mit P. P. Viktoroff, aus dessen Angaben¹⁰⁾ wir für die Aufnahme von Digallussäure durch native Cellulose $Q = 4,86$ (eigene Beobachtung $Q = 4,98$) errechneten.

Bei gleichen Endkonzentrationen (siehe⁸⁾) betragen die aufgenommenen Mengen in Millimol (10^{-4}) auf 1 g Viscose:

Phenol	69	Pyrogallol	135
Brenzcatechin	106	Oxyhydrochinon	137
Resorcin	104	Phloroglucin	136
Hydrochinon	102	Resorcyhydrochinon	217

Benzoesäure	427	α -Resorcyssäure	632
Salicylsäure	375	Gentisinsäure	634
m-Oxybenzoesäure	385	Gallussäure	310
p-Oxybenzoesäure	400	Digallussäure	1048
Protocatechusäure	637	Phthalsäure	178

Die Beobachtungen älterer Arbeiten¹¹⁾ auf diesem Gebiet, insbesondere soweit sie Brenzcatechin, Salicylsäure, Protocatechusäure und Gallussäure betreffen, können keinesfalls bestätigt werden. Auch den gleichen Gegenstand betreffende Anschauungen in der erwähnten Abhandlung von Viktoroff und die Bemerkungen dazu von A. Guenther¹²⁾ sind nicht zutreffend. Es läßt sich aus den neuen Ergebnissen der Schluß ziehen, daß nicht die Gallussäure allein der optimale Baustein für Gerbstoffe bzw. Hilfsstoff zum Beizen der Cellulosefaser ist. Vielmehr ist es denkbar, daß die Dioxybenzoesäuren ($Q = 6,4$) einen der Gallussäure ($Q = 3,1$) mindestens ebenbürtigen, wenn nicht überlegenen Baustein für die Synthese von Gerb- und Beizstoffen darstellen.

H. Hartmann, Breslau: „Über die Elektrolyse von Molybdänsäure in Phosphatschmelzen.“

Nach einer kurzen Einleitung über die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Abscheidung von α - und β -Wolfram aus Phosphatschmelzen berichtete Vortr. über die Versuche zur Gewinnung von Molybdän aus diesen Bädern. Je nach der Zusammensetzung der Schmelze führte die Elektrolyse zu verschiedenen Kathodenprodukten. In sauren Schmelzen entstanden bei niedriger Stromdichte zunächst kompliziert zusammengesetzte, sehr schwer lösliche und gegen Säuren und Alkalien weitgehend widerstandsfähige Phosphate des 4wertigen Molybdäns. Höhere Stromdichte führte zu grünen Phosphaten des 3wertigen Molybdäns mit den gleichen Eigenschaften. Ausschluß der depolarisierenden Wirkung der Schmelze durch ein Diaphragma aus Tonerde hatte die Bildung des Phosphides MoP zur Folge.

In alkalischen Schmelzen (Alkalioxyd zu $P_2O_5 > 1$) entstand zunächst bei niedriger Stromdichte und Temperatur von 650–700° das in den Schmelzen nur wenig lösliche Dioxyd MoO_2 , welches sich in dichten Krusten auf der Kathode abschied. Erst oberhalb 750° war die Löslichkeit des MoO_2 hinreichend groß, um die Abscheidung unmöglich zu machen. Dann aber gelang es, die gelöste Molybdänsäure bis zum Metall zu reduzieren, welches sich in Form von Nadelchen auf der Kathode abschied.

Durch Messung der Elektrodeneinzelpotentiale gegen eine Silber/Silbermetaphosphatelektrode konnte ein Einblick in Vorgänge während der Elektrolyse gewonnen werden.

Die Darstellung einer dem β -Wolfram analogen Form des Molybdäns gelang nicht. Die Gründe hierfür wurden erörtert, und Wege aufgezeigt, wie die Frage nach der Existenz einer solchen Form entschieden werden könnte.

M. Boëtius, Dresden: „Die Behandlung hygroskopischer Substanzen in der quantitativen Mikroanalyse.“

Für die Vorbereitung hygroskopischer Substanzen für die Analyse gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste ist der allgemein übliche Weg, wobei die noch feuchte Substanz in einen gewogenen Behälter gebracht, getrocknet und dann unter Verhinderung der Wiederaufnahme von Feuchtigkeit endgültig gewogen wird. Auf dem zweiten von J. Lindner, Innsbruck, gezeigten Wege wird die genügend gewichtskonstante feuchte Substanz genau gewogen und im Verbrennungsrohr getrocknet, die Menge des Wassers titrimetrisch ermittelt und vom Gewicht der feuchten Substanz abgezogen. Vortr. zeigt, durch welche Einflüsse die Zuverlässigkeit des ersten Verfahrens stark in Frage gestellt werden kann und wie diese Einflüsse vermieden oder auf ein erträgliches Maß herabgesetzt werden können. Da Anfangs- und Endwägungen zeitlich getrennt sind, müssen Gewichtsschwankungen durch Luftdruckänderungen berücksichtigt oder durch Anwendung geeigneter Taragewichte vermieden werden. Für das Trocknen der Substanz wird auf geeignete Mikroexsikkatoren hingewiesen,

⁸⁾ Brass, diese Ztschr. **40**, 1218 [1927].

⁹⁾ Pummerer u. Huppmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1442 [1927].

¹⁰⁾ Diese Ztschr. **40**, 922 [1927].

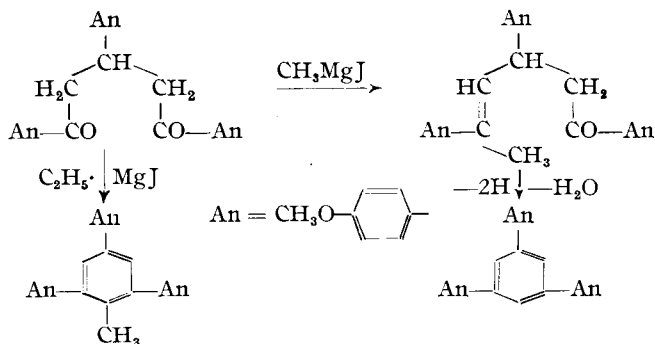
¹¹⁾ Gardner u. Carter, J. Soc. Dyers Colourists **1898**, 143; Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts **2**, 316 [1898].

¹²⁾ Diese Ztschr. **40**, 317 [1927].

die leicht erwärmt und evakuiert werden können und das Eindringen feuchter Luft bei Aufhebung des Vakuums verhindern. Die Wägung der getrockneten Substanz muß in einem verschließbaren Gläschen, dem „Mikrodackel“ erfolgen, bei dessen Handhabung Erwärmungen und elektrostatische Ladungen Gewichtsänderungen vortäuschen können. Bei der Übertragung der Substanz vom Exsikkator in den Wägedackel, und von diesem in die Verbrennungsapparatur lassen sich mit den bisherigen Mitteln bei stark hygroskopischen Substanzen Gewichtszunahmen durch Feuchtigkeitsaufnahme nicht völlig ausschließen, bei Versuchen des Vortr. mit Chlorcalcium erreichen diese auch bei sorgfältigsten Arbeiten unter allen Vorsichtsmaßregeln Werte bis zu 20–35 γ. Schließlich wird eine Arbeitstechnik in Aussicht gestellt, die eine größere Sicherheit bei mikroanalytischen Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen verspricht.

W. Schneider, Jena: „Aufbau arylsubstituierter Benzole aus aromatischen 1,5-Diketonen.“

In der Absicht, einen Weg für die Synthese des 1-Methyl-2,4,6-trianisyl-benzols zu erschließen, wurde Tri-p-methoxybenzal-diacetophenon mit CH_3MgJ in Anisol-Äther-Lösung umgesetzt. Während bei der üblichen Arbeitsweise als Reaktionsprodukt im wesentlichen nur ein nicht kristallisierbares Harz von den Eigenschaften eines Trianisyl-heptadiens entsteht, gelingt bei Innehaltung besonderer Bedingungen die präparative Bereitung eines kristallisierten 2,4,6-Trianisyl-hexenons-(6). Dieses ungesättigte Keton läßt sich durch Brom in eisessig-mineralsaurer Lösung (auch durch Einwirkung von Luftsauerstoff während des langsamen Eindampfens seiner anisol-ätherischen Lösung) unter Dehydrierung und Ringschluß quantitativ in das 1,3,5-Trianisyl-benzol verwandeln.



Führt man die Grignardsche Reaktion analog bei dem gleichen 1,5-Diketon mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ durch, so erhält man das 3,5,7-Trianisyl-heptenon-(7) und aus diesem entsprechend das gesuchte Methyl-trianisylbenzol.

Aus Benzal-diacetophenon und CH_3MgJ gewinnt man nach dem gleichen Verfahren das 2,4,6-Triphenyl-hexenon-(6), das sich wieder leicht in das sym-Triphenylbenzol überführen läßt. Weiter sind bisher vom Anisal-diacetophenon bzw. vom Benzal-di-p-methoxy-acetophenon aus mit CH_3MgJ über die entsprechenden beiden ungesättigten Ketone hinweg das Diphenyl-anisylbenzol bzw. das Phenyl-dianisylbenzol neu dargestellt worden.

Die aufgefunden Methode wird sich sicherlich noch erheblich verallgemeinern lassen und die Synthese recht verschiedenartig durch aromatische, gegebenenfalls zugleich auch durch aliphatische Radikale substituierter Benzole ermöglichen.

Aussprache: Müller, Danzig: Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß Stoffe wie das Trianisyl-heptatrien luftempfindlich sein können, wofür ihre konstitutionelle Analogie mit Polyenkohlenwasserstoffen u. ä. spricht.

W. Voß, Breslau: „Über den chemischen Aufbau von jungen, hochverholzten Pflanzenmembranen.“ (Nach gemeinsamen Versuchen mit R. Bauer, J. Pfirschke und G. Melhorn.)

Das bei der Untersuchung verholzter Stoffe bisher vorzugsweise als Untersuchungsobjekt verwandte Stammholz ist wenig günstig, da es morphologisch uneinheitlich ist und erhebliche Unterschiede in Alter und Verholungsgrad zeigt. Eine wesentliche Erleichterung bieten Ausgangsstoffe, die morphologisch einheitlich sind und nur verholzte Zellen gleichen Alters enthalten. Derartige in einer Vegetationsperiode ent-

standene, sehr hoch verholzte Gewebe sind z. B. die Samenschalen der Kirsche und Pflaume und Walnußschalen.

Die chemische Untersuchung zeigt, daß ein recht günstiges Mengenverhältnis der Komponenten vorliegt. In den reifen Samenschalen ist der Ligningehalt ungewöhnlich hoch; das sonst übliche Überwiegen der Cellulose fehlt, und als polysaccharidischer Begleitstoff ist nur Xylan gefunden worden. Die erwähnten Bestandteile sind etwa je zu 30 % vorhanden.

Mit diesem Material konnte zum erstenmal die Frage geklärt werden, ob die Feststellung von E. Schmidt, daß ein Teil des Xylans (schwer lösliches Xylan) und Cellulose in einem bestimmten „stöchiometrischen“ Verhältnis auftreten, auf das Stammholz der Rotbuche beschränkt ist oder nicht. Trotz weitgehender Variation der Herkunft, Vorbehandlung usw. wurden immer wieder konstante Mengenverhältnisse der erwähnten Komponenten gefunden und nicht nur der von E. Schmidt gefundene Quotient 3:1, sondern auch 2:1. In einer über 2 Jahre laufenden Versuchsreihe wurden von dem gleichen Pflaumenbaum jede Woche Proben genommen und untersucht. Mit fortschreitender Reife nimmt der Gehalt an Lignin zu, der Gehalt an leicht löslichem Xylan (löslich in 0,2 % NaOH) gleichmäßig ab. Die Menge der Skelettsubstanz (Rückstand nach Aufschluß mit Chlordioxyd) durchläuft ein Maximum, aber der Quotient: Cellulose zu schwer löslichem Xylan (löslich in 5 % NaOH) bleibt konstant 2:1. Auch der Witterungsunterschied zwischen 1934 und 1935 hat auf dieses Verhältnis keinen Einfluß gehabt, nur der Wert des leicht löslichen Xylans ist im Jahre 1935 auf die Hälfte herabgesetzt. An dem Bestehen einer Kopplung zwischen schwer löslichem Xylan und Cellulose kann nicht mehr gezweifelt werden. Auf Grund der Untersuchungen am Stammholz von Kirsch-, Pflaumen- und Nußbäumen muß aber angenommen werden, daß dieses Verhältnis durch andere Komponenten überdeckt werden kann.

H. Reinhold und H. Möhring: „Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmolekularen Legierungen von Kupfer und Selen.“

Die Verbindungen des Ag und Cu mit S, Se und Te existieren in homogenen Phasen nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung (z. B. Cu_{2-x}Se), deren Existenzbereich von z. T. erheblicher Ausdehnung ist und z. B. in der Reihenfolge $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{Se}, \text{Ag}_2\text{Te}$ zunimmt. Die Gitterstabilität dieser Phasen ist — in Übereinstimmung mit Ergebnissen röntgenographischer Untersuchungen (Lester W. Strock) — durch das Teilgitter der großen elektronegativen Elemente (bzw. Ionen) bedingt, in dessen Hohlräumen die kleinen elektropositiven Elemente (Ionen) regellos und ungewöhnlich leicht beweglich angeordnet sind. Die gemessenen Höchstwerte der Diffusionskonstante, $D_{\text{Cu}}^{450^\circ\text{C}} \approx 50 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$, sind etwa 150mal größer als die der Cu^{++} -Ionen in wässriger Lösung. Nur bei Gasen sind bisher größere Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen worden. — In Abhängigkeit von der Konzentration homogener Phasen der Zusammensetzung Cu_{2-x}Se wurden gemessen: 1. Elektrische Leitfähigkeit; 2. Diffusionsgeschwindigkeit; 3. Thermokraft; 4. Überföhrungszahlen; 5. Ludwig-Soret-Effekt. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wird neben dem Mechanismus der Elektronenleitung insbesondere der Mechanismus der Diffusion diskutiert, die hier — im Gegensatz zur Diffusion in Verbindungen und Mischkristallen streng stöchiometrischer Zusammensetzung (Platzwechsel-Diffusion) — als Ausbreitungsdiffusion (vergl. Diff. von H in Palladium, C in Eisen) ohne Verwendung eines Fremdstoffes als „Indikator“ gemessen werden kann. Aus dem stationären Konzentrationsgefälle dx/dT des Ludwig-Soret-Effektes erhält man die absolute Überföhrungswärme des Kupfers in diesen Phasen E_{Cu}^0 (statt wie bisher bei Mischkristallen stöchiometrischer Zusammensetzung, z. B. $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$, die Differenz der Überföhrungswärmen $E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Ag}}^0$). Diese Überföhrungswärme E_{Cu}^0 ist ungewöhnlich klein (<100 cal) gegenüber der aus der Beziehung:

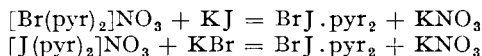
$$D = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = D = A \cdot e^{-\frac{E^* + E'}{RT}}$$

zu berechnenden Ablösungsarbeit E ($\sim 4000 \text{ cal}$). Daraus folgt, daß die zur Ablösung des Cu aufzuwendende Energie (E) nur zu einem geringen Teil von diesem (E^*), zum weitaus größten Teil von den Selen-Atomen (bzw. -Ionen) der Umgebung als „Rückschwingungsenergie“ (E') aufgenommen wird.

H. Carlsohn: „Zur Chemie des positiv einwertigen Broms.“

Im Anschluß an die seit einer Reihe von Jahren durchgeführten Arbeiten über die Verbindungen des positiv einwertigen Jods¹³⁾ sind vom Votr. entsprechende Untersuchungen über die Verbindungen des positiv einwertigen Broms ausgeführt worden. Darstellungsmethoden und Eigenschaften von $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ und $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{ClO}_4$ werden mitgeteilt. Außerdem ist es gelungen, durch Einwirkung von Natronlauge auf $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ ein gelbes Produkt zu erhalten, welches bei Einhaltung bestimmter Trocknungsvorschriften in reiner und beständiger Form isoliert werden kann. Die Substanz hat auf Grund der Analyse die Zusammensetzung $\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pyridin}$ und besitzt wahrscheinlich salzartige Struktur, entsprechend der Formel $\left[\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{pyr} \end{smallmatrix} \right] [\text{OBr}]$.

Votr. diskutiert schließlich die Umsetzungsgleichungen



und macht auf zwei Möglichkeiten aufmerksam. Entweder werden auf diese Weise zwei verschiedene BrJ -Pyridin-Verbindungen erhalten, so daß der Fall einer neuartigen Isomerie vorliegen würde, oder aber es treten Änderungen der Ladungsverteilung im Molekül ein, die in beiden Fällen zur Bildung ein- und derselben Verbindung führen. Die Untersuchungen hierüber sind noch im Gange.

C. Rohmann, Jena: „Über neue lokalanästhetisch hochwirksame Derivate der p-Oxybenzoesäure.“

Unter Mitarbeit von W. Oppenheimer und B. Scheurle wurden Untersuchungen angestellt, die die Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution, den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der lokalanästhetischen Wirkung einer größeren Anzahl von Verbindungen zum Gegenstand hatten. Der Bericht umfaßte dabei die Wirkungsänderungen, die sich bei einer Reihe neu hergestellter Verbindungen in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution ergaben. Am einfachen Modell der p-Oxybenzoesäure wurde eine Kombination der für den anästhetischen Effekt so wirksamen Äther- und Esteranordnung versucht, und zwar derart, daß einmal die Carboxylgruppe mit Aminoalkoholen verschiedener Kohlenstoffzahl, aber gerader Kette, verestert, insbesondere aber die phenolische Gruppe als interessantes Moment in der Reihe der einfachen Aminoalkoholester mit geraden und verzweigten, gesättigten und ungesättigten Resten veräthert wurde. Die Prüfung der eben noch wirksamen Konzentration an der Froschpfote erfolgte im pharmakologischen Institut der Universität Tübingen, Direktor Professor Dr. Haffner, der uns die Ergebnisse in liebenswürdiger Weise zur Auswertung zur Verfügung stellte. Im allgemeinen folgten die n- und iso-Äther dem Gesetz der homologen Reihen, wonach die höheren Glieder einen Wirkungsanstieg zeigen. Der Methyläther besitzt gegenüber der analogen Verbindung mit freier phenolischer Gruppe eine stark verringerte Wirkung, wie es bei Methylierung häufiger beobachtet werden kann. Ersatz der Propylgruppe durch den Allylrest am Phenolsauerstoff brachte trotz auftretender Doppelbindung keine Wirkungsänderung. Aminierung auch der ätherischen Gruppe löste trotz der starken Molekülvergrößerung kaum einen Wirkungsanstieg gegenüber der analogen, nicht aminierten Verbindung aus, ist also nachteilig. In diesem Zusammenhange wurde der Einfluß des Stickstoffs auf das Körpermodell durch Einbeziehung und Vergleich zweier weiterer Verbindungen, nämlich eines aminierten Äthers, dessen Estergruppe stickstofffrei war, und eines völlig stickstofffreien Äther-Esters überprüft. Höhere Aminoalkohole führten ebenfalls zu einer Wirkungssteigerung, doch ist diese bei dem untersuchten Modell besser durch die leichter vorzunehmende Abwandlung der Äthergruppe zu erreichen. Der Einfluß der Kernsubstitution wurde durch Einführung des Allylrestes in o-Stellung zur Phenoläthergruppe untersucht. Auch hier konnte eine außerordentliche Wirkungssteigerung erzielt werden. Innerhalb der untersuchten Reihe ließ sich insgesamt von der unwirksamsten Verbindung aus eine Wirkungssteigerung um das rund 200 fache erreichen, wodurch

das Cocain um ein Vielfaches und sogar noch das Pantokain in seiner Wirkung etwas übertroffen wird, die beide als Vergleichskörper mituntersucht wurden. Hinsichtlich der Giftigkeit verhalten sich die Verbindungen, soweit Untersuchungen bisher vorliegen, recht befriedigend.

J. Weigelt, Halle: „Bergungs- und Erhaltungsbedingungen der tierischen Reste in der Braunkohle des Geiseltales¹⁴⁾.“

C. Weygand, Leipzig: „Die willkürlich erzeugte Kristallisation von Schmelzen.“

Nach früheren Untersuchungen, insbesondere nach den Arbeiten von J. Meyer und W. Pfaff¹⁵⁾ steht endgültig fest, daß die in unterkühlten Schmelzen gewisser Substanzen (Benzophenon, cis-Zimtsäure, Chalkone u. a. m.) spontan einsetzende Kristallisation von heterogenen, unter geeigneten Bedingungen abfiltrierbaren Keimbildnern oder Kristallisationsanregern (K. A.) ausgeht. Votr. bespricht die Frage nach der stofflichen Natur dieser K. A.

K. A. können außer arteigenen Kristallen oder Kristallpartikeln sein: 1. Isomorphe chemisch artverwandte Substanzen, und zwar Homologe, Hydroxyl-Amino-Nitro-Methoxyl-Derivate, Hydrierungsprodukte u. a. m., also im großen ganzen Stoffgruppen, die zueinander im Verhältnis von Derivat und Stammsubstanz stehen. Es kommen aber auch verwickeltere Beziehungen vor. 2. Strukturisomere, Stereoisomere, und zwar sowohl optische Antipoden und Racemate wie geometrische Isomere. 3. Polymere. Spuren von Polymeren werden in manchen Fällen vermutlich die von Meyer und Pfaff aufgefundenen abfiltrierbaren K. A. sein.

Mit Hilfe von spezifischen K. A. lassen sich z. B. die früher nur mühsam und nach unsicheren Methoden erhältlichen metastabilen Modifikationen der cis-Zimtsäure planmäßig und in kürzester Frist herstellen. Als K. A. für die 58°-Form dient β -Truxinsäure, für die 42°-Form trans-Zimtsäure. Die 32°-Form entsteht augenblicklich, wenn bei Zimmertemperatur in der Schmelze wachsende 42°-Säure kurze Zeit auf etwa 0° abgekühlt wird; die 42°-Form wächst dann nicht weiter, sondern dient in diesem Temperaturbereich als spezifischer K. A. für die unbeständigste 32°-Form. Diese Erscheinungen, welche Votr. durch Mikroskop-Projektion demonstriert, erklären zwanglos alle Meinungsverschiedenheiten, die früher über die Natur der Vielgestaltigkeit solcher und ähnlicher Formen Gruppen geherrscht haben. Eine ausführliche Darstellung der Arbeitsmethoden und der wichtigsten Tatsachen soll demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen¹⁶⁾.

H. Stamm, Halle: „Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung.“

Votr. hat früher¹⁷⁾ ein Verfahren für Titrations mit alkalischer Permanganatlösung beschrieben, mit dessen Hilfe es möglich ist, auch solche Substanzen, die nach den älteren Methoden nur sehr langsam angegriffen werden, innerhalb weniger Minuten vollständig zu oxydieren, und das darauf beruht, daß nur die erste, rasch verlaufende Teilreaktion ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$) zur Wirkung kommt, die zweite Teilreaktion ($\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$) dagegen ausgeschaltet wird. Man gibt die Probe der zu bestimmenden Substanz zu überschüssiger alkalischer Permanganatlösung, wartet einige Minuten und mißt dann den Permanganatüberschuß in saurem Medium mit Oxalsäure oder in alkalischem Medium mit Formiat unter Zusatz von Bariumsalz zurück. Eine Übereinstimmung der Analysenresultate auf mindestens 5‰ ist ohne weiteres erreichbar. Die Vorzüge des Verfahrens zeigen sich besonders bei der quantitativen Bestimmung organischer Stoffe. Auf Grund des bisher untersuchten Materials kann man sagen, daß eine Einwirkung des Oxydationsmittels stattfindet, wenn die Substanz, aliphatische Kohlenstoffdoppelbindungen oder -OH (alkoholisch bzw. phenolisch) oder -NH₂ oder die Carbonylgruppe enthält, daß aber eine Oxydationswirkung nicht ausgelöst wird durch -COOH, -SO₃H, -NO₂, Alkyl, Halogen und

¹³⁾ S. Carlsohn, Habilitationsschrift, Leipzig 1932; diese Ztschr. 46, 747 [1933].

¹⁴⁾ Vgl. Weigelt, „Was bedeuten die Funde des Geiseltales für die Naturwissenschaften?“, diese Ztschr. 47, 710 [1934].

¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 217, 257 [1934].

¹⁶⁾ Vgl. auch ebenda 224, 265 [1935].

¹⁷⁾ Diese Ztschr. 47, 579, 791 [1934]; 48, 150 [1935].

ätherartig gebundenen Sauerstoff. Diese Spezifität macht das Verfahren für Konstitutionsermittlungen brauchbar. In vielen Fällen geht der oxydative Abbau organischer Stoffe quantitativ bis zu CO_2 und H_2O . Infolgedessen werden oft für Bestimmung kleiner Mengen besonders vorteilhafte Verbrauchszahlen gefunden, so für Hexosen 24, für Phenol 28 Äq. Sauerstoff pro Mol. Auf die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Feststellung des Permanganatverbrauches von Wässern wird hingewiesen; die nach dem neuen Verfahren gefundene Permanganatzahl eines Wassers wird im allgemeinen höher sein als die nach den bisher üblichen Methoden bestimmte.

Aussprache: Hein hat nach der Methode des Vortr. auch erfolgreich Titrationen durchführen können. Speziell interessierte die Bestimmung von Phenol bezüglich Reaktionsdauer und Temperatur. — Brintzinger bestätigt die sehr gute Brauchbarkeit der *Stammschen* Methode und erkundigt sich nach dem „Oxydationspotential des Vorganges $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ “. — Reddellien: Organische Substanzen, welche tertiär gebundenes Wasserstoffatom enthalten, werden durch alkalische Permanganatlösung häufig in der Art angegriffen, daß das betreffende Wasserstoffatom zum Hydroxyl oxydiert wird, worauf aber dann die Reaktion nicht weitergeht. Z. B. wird Cuminsäure zu α -Oxy-Cuminsäure oxydiert und ähnlich andere Isopropylgruppen enthaltende Substanzen zu Oxy-Isopropyl-Verbindungen. Dieses Verhalten verursacht bei Konstitutionsbestimmungen manchmal erhebliche Schwierigkeiten. Kann diese Schwierigkeit bei der Titrationsmethode überwunden werden? — Vortr.: Substanzen dieser Art wurden noch nicht untersucht.

O. Krause, Breslau: „Geschwindigkeit der Reaktionen in keramischen Massen.“

Im Rahmen einer umfassenden Untersuchung über den Einfluß von Brenntemperatur, Brenndauer und Ofenatmosphäre auf Strukturänderungen, Sinterungsvorgänge und Eigenschaften war es von besonderer Wichtigkeit, die Geschwindigkeiten festzustellen, mit denen sich Strukturänderungen und Sinterungsvorgänge in keramischen Massen vollziehen.

Es war zu erwarten, daß diese Geschwindigkeiten von ganz ähnlichen Faktoren beeinflußt werden, von denen auch die Kinetik der Reaktionen im festen Zustand abhängig ist; denn in beiden Fällen muß die Diffusionsgeschwindigkeit eine beherrschende Rolle spielen. Abgesehen von den der eigentlichen Sinterung vorausgehenden, tatsächlich im festen Zustand verlaufenden Reaktionen ist zu beachten, daß die schon vor dem eigentlichen Aufschmelzen des Feldspates im Kontakt mit anderen Kristallen auftretende schmelzflüssige Phase sich mit zunehmender Erhitzungszeit immer weniger schnell vermehren kann; denn mit zunehmender Brenndauer werden auch die Widerstände gegen die Diffusion der unverbrauchten Oxyde in der gleichen Weise wie bei den Reaktionen im festen Zustand immer größer werden. Nach dem Aufschmelzen des Feldspates tritt an die Stelle der Feldspatkristalle die aus ihnen entstandene schmelzflüssige Phase. Da in der keramischen Masse nun die Teilchen in völliger Unordnung nebeneinander liegen, so wird man bei einer Nachbarschaft von Feldspatkriställchen und anderen Kristalliten, die miteinander Schmelzflüsse zu bilden vermögen, die gleiche Verdickungsgeschwindigkeit ansetzen können, die G. Tammann für die Reaktionen im festen Zustand angesetzt hat: $dv/dt = b/t$, integriert: $y = b \ln t + \text{konst.}$ (v Schichtdicke der Reaktionsschicht; t Zeitdauer der isothermen Reaktion; b eine Konstante).

Steigert man also isotherm die Brenndauer keramischer Massen in einer Exponentialreihe mit der Basis e und ganzen Zahlen als Exponenten, so muß die Verdickung der Reaktionsschicht in gleichen Beträgen erfolgen.

Die Untersuchung folgender keramischer Massen: 1. 50 % Zettlitzer Kaolin, 40 % Quarz, 10 % Feldspat; 2. 50 % Zettlitzer Kaolin, 25 % Quarz, 25 % Feldspat; 3. 50 % Zettlitzer Kaolin, 10 % Quarz, 40 % Feldspat bestätigte in der Tat, daß sich (als Strukturänderungen) das Wachstum der Mullitkristalle, das Aufschmelzen des Feldspates, (als Sinterungsvorgänge) die Schwindung, die Porositätsverminderung durch nahezu gerade Linien im $y/\ln t$ -Diagramm darstellen lassen, wie an Hand von graphischen Darstellungen gezeigt wurde. Aber auch in tonsubstanzfreien Massen, beispielsweise in Steatit-

massen, erfolgen die Reaktionen in gleicher Weise. Aus diesen Feststellungen, in Verbindung mit den Eigenschaftsänderungen, ergaben sich Regeln für die willkürliche Beeinflussung der Eigenschaften keramischer Erzeugnisse mittels unterschiedlicher Brennbehandlung.

Aussprache: Schwarz, Königsberg: Die Anwendung der *Tammannschen* Gleichung für den Verlauf der Reaktionen im festen Zustand dürfte für den vorliegenden Fall nicht geeignet sein, da es sich bei den geschilderten Versuchen infolge der hohen Temperatur um Reaktionen zwischen Schmelzfluß und Kristallen handelt. Das Verschwinden der Quarzkristalle setzt erst ein, wenn der Feldspat geschmolzen ist, und besteht in einer Auflösung des Quarzes in der Feldspatschmelze unter Bildung eines sehr sauren Silicates, nicht aber in einer Reaktion im festen Zustand. Auch das Wachsen der Mullitkristalle ist zum Teil wenigstens auf eine Rekristallisation des primär beim Kaolinerfall gebildeten Mullits mit Hilfe der Feldspatschmelze zurückzuführen. Wie wir vor einer Reihe von Jahren gezeigt haben¹⁸⁾, ist die Ausbildung der Mullitnadeln bei tieferen Temperaturen von der Gegenwart einer Schmelze abhängig. Es wurde weiter festgestellt, daß Mullit bis zu 9 % von der Feldspatschmelze gelöst werden und dann nachträglich aus der Schmelze wieder auskristallisieren kann. — Vortr.: Es lag mir fern, etwa die Reaktionen in keramischen Massen als im festen Zustand verlaufend anzusehen. Dennoch lassen sie sich, wie die graphischen Darstellungen zeigen, durch die *Tammannsche* Beziehung in ihrer Zeitabhängigkeit wiedergeben. — Bezüglich der Ursachen des Wachstums der Mullitkristalle bestehen gewisse Auffassungsverschiedenheiten zwischen Herrn Schwarz und mir. — Brintzinger, Jena: Die Auffassungen lassen sich wahrscheinlich dadurch vereinigen, daß alle vom Vortr. untersuchten Vorgänge ebenso nach e-Funktionen verlaufen wie die Reaktionen im festen Zustand.

H. Wienhaus, Tharandt: „Über Androl und seine Begleiter.“

Vom Wasserfenchelöl aus *Phellandrium aquaticum* L. (*Oenanthe Phellandrium* Lam.) kennt man bisher als Hauptbestandteil das β -Phellandren und seit 1904 als die wesentlichen Geruchsträger Phellandral (Tetrahydrocuminaldehyd) und Alkohole, die ihrer Struktur nach noch unbekannt sind, und von denen wiederum Androl (Siedepunkt 198°) den Hauptteil ausmacht. Nach vorläufigen Versuchen von cand. chem. Willi Presting hat die eingehende Untersuchung durch cand. chem. Arndt Striegler Aufklärung gebracht. Die Entdecker (*Schimmel & Co.*) haben dem Androl die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ zuerkannt, und F. W. Semmler hat in ihm einen tertiären Alkohol vermutet. Tatsächlich ist es die Linksform vom n-Nonen-(1)-ol-(3), also ein einfach ungesättigter sekundärer Alkohol $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, wie Analysen, katalytische Hydrierung, Oxydation zum n-Nonantriol-(1,2,3) und zur Oenanthsäure, Ozonisation (und anschließende reduktive Spaltung nach Helferich) zu n-Octanol-(2)-al und Formaldehyd, Oxydation des Dihydroandrols zum n-Nonanon-(3) und schließlich der Vergleich mit dem synthetischen (rac.) n-Nonen-(1)-ol-(3) beweisen. Die höhersiedenden Begleiter enthalten nicht das früher vermutete Citronellol, vielmehr — nach den Ergebnissen der Oxydation des Gemisches und seines Hydrierungsproduktes zu schließen — n-Nonen-(2)-ol-(1), n-Undecen-(4)-ol-(3) und 4-Isopropyl-cyclohexenol. Verschiedene Synthesen stützen diese Folgerungen. Als ursprünglicher Bestandteil des Wasserfenchelöls war noch 4-Isopropyl-cyclohexenon nachzuweisen.

Zum Schluß wird über eine zweckmäßige Abänderung des bekannten Verfahrens der Bestimmung von Alkoholen mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin sowie über das Verhalten mehrerer primärer, sekundärer, tertiärer Alkohole und Phenole bei dieser Reaktion berichtet. Namentlich treten auch sterische Unterschiede, z. B. von Menthol, Iso-, Neomenthol oder Borneol, Isoborneol scharf und zahlenmäßig vergleichbar hervor.

Aussprache: Helferich: Die reduktive Aufspaltung von Ozoniden mit Zn und Eisessig ist zuerst von Harries und Haarmann angewandt und veröffentlicht.

¹⁸⁾ R. Schwarz u. H. Merck, Z. anorg. allg. Chem. 156, 10 [1926].

K. Gleu, Jena: „Luteo- und Purpureo-Salze des Rutheniums.“ (Nach Versuchen von K. Rehm.)¹⁰⁾

Durch Einwirkung von NH_3 auf RuCl_3 entstehen als Endprodukte die Luteosalze des Ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Gut kristallisiert ist das Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und das saure Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Durch Kochen mit cc. HCl gehen die Luteosalze in das Chloropurpureochlorid $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ über. Diese neuen Ammine sind paramagnetisch im Gegensatz zu den diamagnetischen $\text{Co}(3)$ -, $\text{Rh}(3)$ - und $\text{Ir}(3)$ -Ammine.

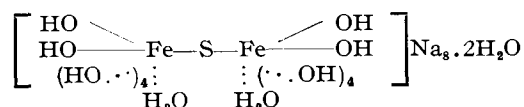
R. Scholder, Halle a. S. (Mitarbeiter: cand. rer. nat. Christoph, cand. rer. nat. Dolge, Dr. H. Weber, Dr. E. Wirth): „Über anionisches Eisen.“

Es ist schon lange bekannt, daß Eisen in schwach alkalischer Lösung sich völlig passiv verhält, während stärkere Laugen Eisen auch bei Luftausschluß unter H_2 -Entwicklung angreifen. Kocht man Ferrum reductum einige Stunden mit 50%iger Natronlauge im Eisenerlenmeyer, so erhält man eine grünblaue Lösung, die etwa 4,2 g zweiwertiges Fe enthält. Auch bei wesentlich längerem Kochen erhöht sich der Fe-Gehalt nicht mehr. Aus der Ferroatlösung wurde kristallisiertes Natriumferroat $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ isoliert; auch $[\text{Fe}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$ bzw. Sr_2 konnten dargestellt werden. Eisen geht also zweiwertig als Hydroxo-anion in Lösung.

Vom dreiwertigen Fe ist das rote Metaferrit NaFeO_2 ebenfalls schon mehrfach beschrieben. Außerdem berichten verschiedene Autoren über ein farbloses Natriumferrit (F. Haber; Grube u. Gmelin; A. Krause). Durch Oxydation der Ferroatlösung mit Luft bei 20° wurde farbloses Ferrit $[\text{Fe}(\text{OH})_6]\text{Na}_5 \cdot 5\text{—}6\text{H}_2\text{O}$ erhalten, bei $30\text{—}50^\circ$ ebenfalls farbloses Tetra-natriumferrit $[\text{Fe}(\text{OH})_4]\text{Na}_4 \cdot 1\text{—}2\text{H}_2\text{O}$. Außer dem roten Metaferrit NaFeO_2 wurde auch ein olivfarbenedes Na-salz derselben Zusammensetzung erhalten, das nicht nur durch die Farbe, sondern durch erhöhte Zersetzlichkeit sich vom roten Isomeren unterscheidet.

Es existieren also beim dreiwertigen Eisen sowohl Hydroxosalze als Salze der Säure $(\text{HFeO}_2)_x$ (eisenige Säure von A. Krause).

Gibt man zu Ferroatlösung Na_2S , so läßt sich aus dieser Lösung ein schwarzgrünes Na-salz $[\text{S} = \text{Fe}(\dots\text{OH})_3]\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolieren; aus der durch Na_2S tiefrot gefärbten Ferritlösung wurde braunes Na-thio-hydroxoferrit



dargestellt.

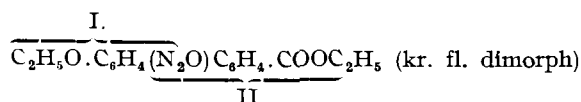
Das von Goralewitsch beschriebene Perferrat K_2FeO_5 konnte nach seinen Angaben nicht erhalten werden.

Aussprache: Klemm verspricht sich von magnetischen Untersuchungen weitere Aufklärungen. — Brintzinger: Die auffallende Erhöhung der Löslichkeit des Eisens in Natronlauge bei Anwendung von Glasgeräten ist sicher durch die Bildung von Natrium-silicato-ferroat bzw. von Natrium-borato-ferroat zu erklären, da sowohl zweiwertiges Eisen als auch Silicat- und Borat-Ionen komplexbildende Ionen sind.

D. Vorländer, Halle: „Versuche zur Ermittlung der Bindestellen zwischen assoziierten Molekeln.“

In derselben Weise, wie für die Strukturtheorie der Molekeln die experimentell gesicherte Erscheinung der Isomerie als Fundament gilt, so für eine Strukturlehre der Assoziation auf allen Gebieten des Stofflichen die Feststellung der Existenz polymorpher Formen. Betrachtet man den gasförmigen und amorph flüssigen Zustand, so ist die Aussicht, hier verschiedene Formen der Assoziation nachzuweisen, äußerst gering. Auf dem großen Gebiet der Polymorphie fester Kristalle zeigt sich vielleicht ein Blickfeld auf Grund der schönen Arbeiten von C. Weygand; doch die Mannigfaltigkeit ist hier übermäßig groß und die Begründung des

Auftretens einzelner polymorpher, kristallin fester Formen mit bestimmten Bindestellen der Molekeln recht schwierig. Viel einfacher liegen die Verhältnisse bei den kristallinen Flüssigkeiten. Wenn man die Eigenschaften des kr. fl. (kristallin flüssigen) monomorphen p-Azoxypfenetols (I) mit denen des ebenfalls kr. fl. monomorphen p-Azoxymethoxybenzoesäureäthylesters (II) im p-Phenetolazoxymethoxybenzoesäureäthylester (III) molekular mischt, so ist III dimorph kr. fl., und zwar läßt sich exakt durch Aufnahme von Zähigkeitskurven zeigen, daß die eine dünner flüssige Form von dem Phenetolflügel bei I und die andere zäher flüssige Form von dem Benzoesäureäthylesterflügel bei II her stammt. Beide assoziative Äußerungen kommen bei III getrennt zur Geltung. Die zwei verschiedenen Bindestellen für die kr. fl. Assoziation liegen bei III demnach an den in folgender Formel mit Klammern bezeichneten Molekelteilen I und II:



Es gelang Votr., nach ähnlichem Verfahren bei dem kr. fl. trimorphen p-Anisal-p-amino-zimtsäureäthylester nachzuweisen, daß in der dünnflüssigen ersten kr. fl. Form allein der p-Anisalrest $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}$ als Bindestelle der kristallinen Assoziation zu gelten hat. Die Bindestellen, vielleicht identisch mit den von den Physikern vermuteten optischen Zentren, sind nicht punktförmig, sondern über einzelne mehr oder weniger große Gebiete der Molekeln verteilt, etwa wie bei den lockeren Addukten zwischen heterogenen Molekeln unter Entwicklung von bestimmten Stellen maximaler Dichte im Kraftlinienfeld.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Verliehen: Prof. Dr. P. Debye, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Leipzig, die Lorentzmedaille der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam.

Ernannt: Prof. Dr. H. Wiessmann, Vertreter der Landwirtschaftlichen Chemie an der Universität Jena, erhielt ab 1. Oktober 1935 ein planmäßiges Ordinariat und wurde in den Forschungsrat der Deutschen Landwirtschaftswissenschaft berufen. Ferner wurde er zum Mitglied der Landwirtschaftlich-Technischen Kalistelle und zum Mitglied der Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernährung ernannt. Anlässlich der diesjährigen Tagung der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft in Oxford wurde er zum Generalsekretär der Kommission für Bodenphysik ernannt.

Dr. Kutscher, wissenschaftlicher Assistent am Physiologischen Institut der Universität Heidelberg, wurde beauftragt, in der Medizinischen Fakultät die physiologische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten. — Dr. W. Tempel, Leiter der Hessischen Hauptstelle für Pflanzenschutz, Gießen, wurde beauftragt, das Lehrfach „Pflanzenschutz“, Doz. Dr. V. Horn das Lehrfach „Agrarkulturchemie“ an der Universität Gießen in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. A. Schleede, a. o. Prof. an der Universität Leipzig (Anorganische Chemie), wurde aus dem Lehrkörper der Universität beurlaubt, um die vertretungsweise Wahrnehmung des Lehrstuhls für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin zu übernehmen.

Gestorben: Prof. Dr. P. Knipping, Schöpfer und Leiter des Röntgentechnischen Instituts an der Technischen Hochschule Darmstadt, im Alter von 52 Jahren infolge eines Motorradunfalles. — Dipl.-Ing. H. Sonnemann, Duisburg, langjähriges Mitglied des V. d. Ch., am 28. September.

Ausland.

Gestorben: Prof. Dr. E. Frank-Kamenetzky, Irkutsk (Sibirien), langjähriges Mitglied des V. d. Ch., am 26. Oktober im Alter von 61 Jahren.

¹⁰⁾ Erscheint demnächst in der Z. anorg. allg. Chem.