

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Basel, vom 6.—8. Dezember 1935.

Freitag, den 6. Dezember 1935, 17 Uhr.

Vorsitzender: Pfeiffer, Bonn.

H. W. Kohlschütter, Darmstadt: „Herstellung kompakt-disperser Stoffe.“

Wasserfreies kristallisiertes Eisen(3)-sulfat reagiert in Ammoniaklösung rasch und quantitativ unter Bildung von Eisenhydroxyd durch. Es entsteht ein starres Hydroxydgerüst, dessen Zusammensetzung etwa $1,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ beträgt und das in seinen Zwischenräumen bei 20° etwa 2,5 Mol Wasser aufnehmen kann. Beim Erhitzen unter Wasser zerfällt es infolge der chemischen Reaktion des Hydroxyds mit dem umgebenden Wasser zu einem lockeren, verhältnismäßig oberflächenarmen Pulver von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (disperses Oxyd). Beim Erhitzen und Entwässern im Vakuum, wo die Reaktion des Hydroxyds mit dem umgebenden Wasser zurückgedrängt ist, sintert dagegen das Hydroxydgerüst in sich zusammen zu einem oberflächenreichen zusammenhängenden Oxydgerüst (kompakt-disperses Oxyd).

Diese einfache Methode zur Herstellung oberflächenreicher Oxydpräparate läßt sich nicht ohne weiteres auf das bei vielen interessanten Gasreaktionen katalytisch wirksame Chromoxyd übertragen. Dafür besteht hier im Gegensatz zur Chemie des Eisens die Möglichkeit, aus Lösungen hochbasischer Salze Chromhydroxyde zu fällen, die ohne besondere Vorsichtsmaßregeln beim Entwässern stabile oberflächenreiche Oxydpräparate hoher Aktivität liefern. Das Strukturprinzip der gelösten basischen Salze bleibt in den zugehörigen Hydroxyden erhalten und bestimmt den Entwässerungsvorgang in den Hydroxyden.

Unter den Elementen Fe, Al, Cr ist Cr dasjenige Element, bei welchem die Chemie der löslichen Salze und der schwerlöslichen Hydroxyde am engsten mit der Oberflächenchemie des Oxyds zusammenhängt.

W. Feitknecht, Bern: „Prinzipien der Konstitution fester basischer Salze und ähnlicher Verbindungen.“

Die basischen Salze zweiwertiger Metalle besitzen als Festkörper nicht die von Werner postulierte Konstitution von Salzen von Aquosäuren $[\text{MeX}_2(\text{OH})_2]\text{Me}$, oder von Hexosalzen $[\text{Me}[\text{Me}(\text{OH})_2]_2]\text{X}_2$. Vielmehr sind die Ionen im Gitter zu zweidimensionalen Riesenmolekülen zusammengelagert, die ihrerseits durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden. Es lassen sich nach dem Bau der Schichtenmoleküle zwei Gruppen unterscheiden, die als „Einfach-“ und als „Doppelschichtengitter“ bezeichnet werden können.

Bei der ersten Gruppe ist in den Schichten ein Teil der Hydroxylionen durch andere Anionen ersetzt, bei der zweiten sind abwechselnd Hydroxyd- und Salzschichten übereinander gelagert. Da die Menge der eingelagerten Salz-Ionen u. U. schwanken kann, werden häufig Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung keine konstante und einfach stöchiometrische ist.

Durch Variation der Anordnung der Ionen in den Schichten und der Art der Zusammenlagerung der Schichten erhält man bei den Einfachschichtengittern eine größere Anzahl verschiedener Strukturen. Recht häufig werden die bekannten Gittertypen C 6 (Cadmiumjodid) und C 19 (Cadmiumchlorid) angetroffen. Einfachschichtengitter besitzen die basischen Halogenide des Cadmiums, einige basische Chloride von Zink und Nickel und basische Nitrate von Kobalt und Nickel.

Bei den Doppelschichtengittern kommt eine große Mannigfaltigkeit von Strukturen dadurch zustande, daß die Anordnung der Ionen in den Zwischenschichten und die Art der Übereinanderlagerung der Hydroxydschichten variieren kann. Basische Salze mit Doppelschichtengitter wurden bei allen bis jetzt untersuchten Metallen (Cadmium, Zink, Kobalt und Nickel) angetroffen.

Öfters werden Verbindungen erhalten, bei denen das Material der Zwischenschichten ungeordnet ist. Dazu gehört eine Gruppe von isomorphen hochbasischen Halogeniden von Zink, Kobalt und Nickel, die hexagonal-rhomboedrisch kristallisieren. Bei einer Reihe von Substanzen mit

ungeordneter Zwischenschicht ist der Abstand der Schichten nicht konstant. Dazu sind auch die Doppelhydroxyde von Kobalt-Zink und Nickel-Zink zu rechnen, bei denen zwischen geordneten Schichten von Kobalt- bzw. Nickelhydroxyd ungeordnetes Zinkhydroxyd eingelagert ist.

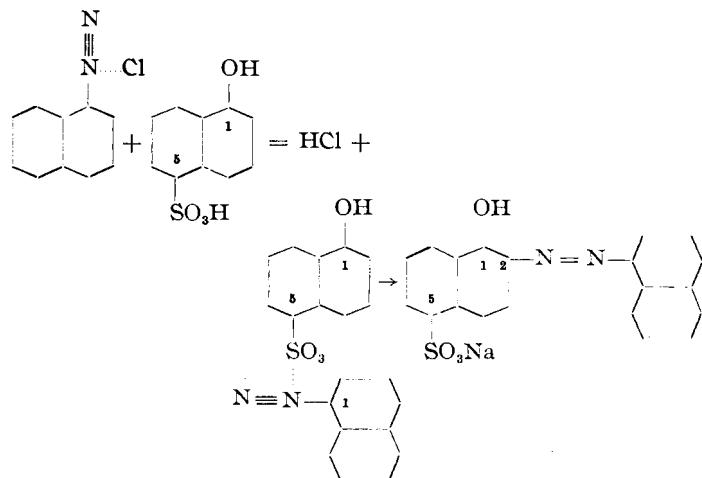
Diese letzteren Substanzen verdienen allgemeineres Interesse, weil sie sich in einem besonderen Zustand der Materie befinden, der als Zwischenstufe zwischen dem amorphen und dem kristallisierten aufzufassen ist.

H. Meerwein, Marburg: „Über tertiäre Oxoniumsalze.“ Referat fehlt.

H. Ed. Fierz-David, Zürich: „Bemerkungen über den Kuppelungsvorgang bei der Bildung von Azofarbstoffen.“

Eine ganze Anzahl von Naphtholmonosulfonsäuren bildet mit aromatischen Diazoniumverbindungen schwerlösliche kristallisierte Salze, die halogenfrei sind. Als Beispiele seien genannt: die Verbindung von 1-Naphthylamin (diazotiert) mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) und die Verbindung von tetraazotiertem Benzidin (auch o-Tolidin und o-Dianisidin) mit Naphthol-(2)-disulfonsäure (3,6 und 6,8) (R-Salz und G-Salz).

Diese Salze können durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Sodalösung in vollkommen einheitliche Azofarbstoffe übergeführt werden, wobei z. B. im Falle des Salzes der 2-(α -Naphthalin-azo)-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) ausschließlich der ortho-Azofarbstoff entsteht.



Wird bei dieser Kuppelung die Reaktion stark alkalisiert, dann bilden sich neben dem ortho-Azofarbstoff unter Umständen ziemlich große Mengen von para-Azofarbstoff neben Disazofarbstoff, so daß der gewünschte Monoazofarbstoff eine trübe Nuance aufweist.

Es wird die Frage erörtert, ob im Falle der bekannten Lackfarbstoffe vom Typus der Anthosine¹⁾ bei der Verwendung der H-Säure [8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3,6)] unter Umständen eine Parakuppelung eintreten könnte. Versuche mit Dr. Louis Blangé zeigen, daß dies nicht der Fall ist und daß im Falle der Anthosine die überlegene Nuance ausschließlich in der Konstitution der K-Säure [1-Amino-naphthol-(8)-disulfonsäure-(4,6)] gesucht werden muß. Daß sehr geringe Konstitutionsveränderungen eine starke Veränderung der Farbe des „Lackes“ bewirken, geht auch daraus hervor, daß neuerdings Anthosine auf dem Markt erschienen sind, die an Stelle des 2,4-Dichlorbenzoyl-Restes den 2,5-Dichlorbenzoyl-Rest haben.

Anschließend wird mitgeteilt, daß sich die 2,8-Dioxy-naphthalin-monosulfonsäure-(6) nur einmal mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen vereinigen läßt, daß aber der Monoazofarbstoff befähigt ist, sich ein zweites Mal mit einem Diazoniumsalz zu einer unlöslichen Verbindung zu kombinieren. Diese Additionsverbindung, bestehend aus dem Monoazofarb-

¹⁾ Siehe Fierz-David, „Künstliche organische Farbstoffe“, Hauptwerk S. 122 und Nachtrag hierzu S. 42, 67 u. 68.

stoff und dem Diazoniumsalz, kann sich aber nicht in einen Disazofarbstoff umlagern. Durch diese Beobachtungen wird die Ansicht des Vortr.²⁾, daß der Kuppelungsvorgang bei der Bildung von Azofarbstoffen zuerst in einer Anlagerung der beiden Komponenten besteht, weiterhin gestützt.

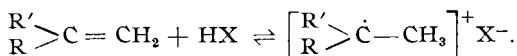
F. Knoop, Tübingen: „Über Oxyaminosäuren und einiges Allgemeine vom physiologischen Abbau.“

Referat fehlt.

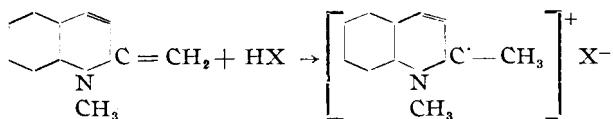
Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Versuche über die Entstehung des Vasicins (Peganins) in der Zelle lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß dieses Alkaloid aus o-Aminobenzaldehyd und dem Aldehyd $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ entsteht. Andererseits liegt in dem Oxytropin von Wolfs ein Naturstoff vor, dessen Konstitution auf eine Entstehung aus Acetondicarbonsäure, Methylamin und dem Dialdehyd der Äpfelsäure $OHC \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CHO$ hinweist. Beide formulierten Aldehyde dürften Abbauprodukte eines Oxyornithins sein ($H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$), dessen Vorkommen in der Natur danach als äußerst wahrscheinlich bezeichnet werden muß.

R. Wizinger, Bonn: „Additionsreaktionen einseitig positivierter Systeme.“

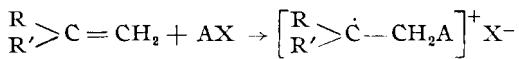
Einseitig positivierte Äthylene lagern Säuren an unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen. Zwischen den Komponenten besteht ein Gleichgewicht im Sinne der Formel:



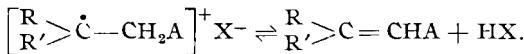
Bei schwacher Positivierung (z. B. bei Dianisyläthylen) ist das Gleichgewicht stark nach links verschoben, das Methylcarbeniumsalz zerfällt weitestgehend; es ist nur bei großem Säureüberschluß beständig. Bei starker Positivierung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Methylcarbeniumsalzes, so daß schließlich hydrolysenbeständige Salze entstehen, z. B.:



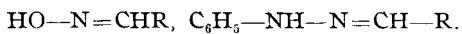
Genau die gleichen Beziehungen wie für die Addition von HX gelten nun für die Addition von AX , wobei A jeder Rest sein kann, der sich an Kohlenstoff zu addieren vermag (z. B. Cl^- , Br^- , J^- , O_2N^- , ON^- , $C_6H_5-N=N^-$, $R-CO^-$ usw.). Zunächst bildet sich ein substituiertes Methylcarbeniumsalz:



Bei starker Positivierung ist dieses beständig und leicht zu fassen. Bei schwacher Positivierung zerfällt es weitgehend im Sinne des Gleichgewichts:



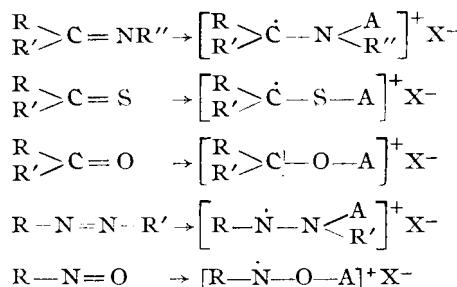
In diesem Falle haben aber die Äthylene aromatischen Charakter. Auch bei Benzolderivaten erfolgt die Substitution auf diese Weise. Dieser Reaktionsmechanismus ist nun nicht beschränkt auf Äthylene, sondern gilt auch für Systeme, in denen das positivierte C-Atom ersetzt ist durch ein positiviertes N-Atom, wie z. B. in Aldoximen und Aldehydphenylhydrazenen, u. a.:



Diese substituieren am C-Atom wie aromatische Verbindungen. Umgekehrt kann die CH_2 -Gruppe durch $=NH$ ersetzt werden. Imide mit positiviertem C zeigen gleichfalls aromatischen Charakter.

Enthält ein System keinen substituierbaren Wasserstoff, so kann sich doch das salzartige Additionsprodukt bilden, wofür nur das System einseitig hinreichend positiviert ist.

Diese Regeln gelten also ganz allgemein für sämtliche einseitig positivierten ungesättigten Systeme, z. B.:



Somit ist der aromatische Charakter keine besondere Eigenschaft der Benzolderivate. Alle einseitig positivierten Systeme reagieren ganz analog. Vortr. stützte diese Regeln durch sehr umfangreiches Tatsachenmaterial.

Sonnabend, den 7. Dezember 1935, 9 Uhr.

Vorsitzender: Staudinger, Freiburg.

S. Skraup, Würzburg: „Neues über organische Verbindungen mit mehrwertigem Jod.“

Es wurde festgestellt, daß Verbindungen vom Typus des Phenyljodosobenzoates $PhJ(O.CO.Ph)_2$ beim thermischen Zerfall außer Jodbenzol zunächst Benzoxyradikale liefern. Diese

- addieren sich praktisch quantitativ an geeignete Äthylene als Acceptoren unter Bildung von Glykolestern,
- treten Radikalen, wie Phenyl, Triphenylmethyl u. a. gegenüber als Acceptoren auf, mit denen sie sich zu den entsprechenden Estern vereinigen,
- dehydrieren 1,2-Glykole unter Spaltung in 2 Mol Carbonylverbindungen,
- vermögen dagegen Wasserstoff im Kern oder Seitenkette von Toluol und ähnlichen nicht zu substituieren.

Vom Verhalten des konstitutiv ähnlich erscheinenden Bleitetraacetates sind die Jodosobenzoate somit in den Reaktionsweisen a, b und d streng verschieden, Typus c ergänzt die diesbezügliche Methodik von Malaprade, Fleury und Criegee und erübrigt damit zugleich die unbedingte Notwendigkeit bestimmter Zwischenprodukte bei dieser Spaltung nach den Sonderannahmen des Letztgenannten.

Der thermische Zerfall der Aryljodosobenzoate, d. h. die Bildung der Azoxyle, wird durch Substituenten im jodsubstituierten Kern stark und gesetzmäßig, durch solche in den Säureresten kaum beeinflußt.

Beim thermischen Zerfall der echten Salze nach Art des Diphenyljodoniumbenzoates $Ph_2J \cdot O.CO.Ph$ wurde bisher das intermediäre Auftreten von Radikalen noch nicht festgestellt.

Aussprache: Criegee, Marburg: Nach eigenen Untersuchungen über die Oxydationen mit Jodososalzen ist der Mechanismus ihrer Einwirkung auf Olefine ganz anders als auf α -Glykole. Im letzteren Fall verläuft die Dehydrierung wahrscheinlich nicht durch Acyl-Radikale, sondern über cyclische Jodoso-glykolate.

M. Neber, Basel: „Über das Verhalten des Histidins und anderer Aminosäuren im Stoffwechsel.“

Wie Knoop u. a. schon lange nachgewiesen haben, geht sowohl der Aufbau als der Abbau von Aminosäuren über die Ketosäure als Zwischenstufe. Dies konnte in neuerer Zeit Krebs bestätigen. Auch der überlebende Organschnitt führt Aminosäuren oxydativ in Ketosäuren über. Durch nähtere Charakterisierung des Aminosäure aufbauenden Systems der Leber konnte nun gezeigt werden, daß auch der Aufbau (Versuche am überlebenden Organschnitt) über die Ketosäure als Zwischenstufe führt. Weitere Versuche am isolierten Organ zeigen, daß neben der Niere, wie Krebs gezeigt hat, vor allem auch die Leber und die Darmschleimhaut in Betracht kommen. Es ist also die oxydative Desaminierung sowohl in Leber, Niere und Darmschleimhaut sichergestellt. Am isolierten

²⁾ „Künstliche organische Farbstoffe“, S. 96, Tafel 4 u. 5.

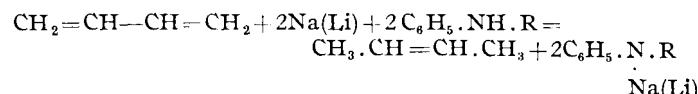
Organ werden nun die nichtnatürlichen Aminosäuren stärker abgebaut als die natürlichen, was in Widerspruch steht mit in der Literatur vorliegenden Fütterungsversuchen mit racemischen Aminosäuren, die zeigen, daß die nichtnatürlichen Aminosäuren im Harn ausgeschieden werden. Dieser Widerspruch ist noch aufzuklären. Der von Edlbacher und Mitarbeitern entdeckte Abbau von Histidin in der Leber ist ein hydrolytischer Vorgang. Auch hier tritt Ammoniak auf, das aber aus dem Imidazolring stammt. Gleichzeitig entstehen Ameisensäure und Glutaminsäure. Erst letztere ist dem oxydativen Abbau zugänglich. Wir sind zurzeit mit der Isolierung und Reinigung des Histidin abbauenden Enzyms beschäftigt. Ein solches „Histidase-Präparat“ wäre zur Entscheidung vieler Fragen von Wichtigkeit. Auch Prolin wiedersteht zunächst der oxydativen Desaminierung. Prolin läßt sogar in der Niere große Mengen von nach van Slyke bestimmbarer Aminosäure entstehen. Sie erwies sich als Glutaminsäure. Die Ringaufspaltung geht also schneller vor sich als der weitere Abbau der Glutaminsäure. Die bis jetzt vermutete Pyrrolidoncarbonsäure kommt als Zwischenprodukt nicht in Frage. Damit ist der Abbau der beiden cyclischen Aminosäuren Histidin und Prolin im wesentlichen aufgeklärt.

Aussprache: Knoop, Tübingen, hält die Schwangerschaftsreaktion mit Histidin nicht für brauchbar. Reversible Prozesse sind nur im ganzen Organismus möglich, mit Hilfe einzelner Organteile, wie z. B. Leberschnitt, kann man sie nicht ausführen. — Edlbacher, Basel, betont, daß die Kappeller-Adlersche Schwangerschaftsreaktion im Harn weniger praktische als theoretische Bedeutung für die Rolle dieses Stoffes während der Gravidität hat und weist darauf hin, daß nach Versuchen von Rose auch die nicht natürliche stereoisomere Form des Histidins beim wachsenden Säugling verarbeitet werden kann, während die in der Leber auftretende Histidase nur die natürliche Modifikation spaltet.

Vorsitzender: Düden, Frankfurt a. M.

K. Ziegler, Heidelberg: „Die Reduktion des Butadiens.“

Die Umwandlung von Butadien in Butylen ist glatt möglich auf Grund der von Ziegler und Wollthan aufgefundenen Reaktion:



Bei dieser Umsetzung sind Substanzen von den Formeln $\text{Na}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Na}$ bzw. $\text{Li}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Li}$ als Zwischenprodukte anzunehmen.

Das so zu gewinnende 1,2-Dimethyl-äthylen ist sterisch einheitlich. Es ist mit dem aus Angelikasäure über deren Hydrojodid erhältlichen Butylen identisch, denn mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel des cis-1,2-Dimethyl-äthylen zukommt. Da sich das aus Tiglinsäure darstellbare trans-1,2-Dimethyl-äthylen unter den Bedingungen der Reduktion des Butadiens nicht in das cis-Isomere umlagert, kann man mit Sicherheit sagen, daß der sterisch einheitliche Verlauf der Reaktion bereits für die erste Addition des Metalls an das Butadien charakteristisch ist.

Aussprache: Ebert, Karlsruhe, bemerkte, daß auch Dipolmessungen zur Unterscheidung der Isomeren brauchbar sein müßten, was Vortr. bestätigt unter Hinweis darauf, daß die Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen, die in Angriff genommen sind, noch nicht vorliegen.

W. Kuhn, Karlsruhe: „Absolute Konfiguration der einfachsten organischen Verbindungen.“

Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen wie etwa des Methyläthylcarbinols ist gleichbedeutend mit der Frage nach dem Drehungssinn, welchen ein bestimmtes Exemplar der aktiven Moleküllart, etwa das in der Abb. veranschaulichte Exemplar, für eine bestimmte Wellenlänge ergibt.

Diese Frage kann nun mit ziemlich großer Bestimmtheit gelöst werden durch Vereinigung experimenteller und theoretischer Ergebnisse, welche im Laufe der letzten Jahre gefunden worden sind³⁾.

Aus der Rotationsdispersion des Methyläthylcarbinols entnimmt man, daß das Drehungsvermögen der Verbindung im Sichtbaren bestimmt wird durch die optischen Eigenschaften der OH-Gruppe der Verbindung, die davon abhängig sind, wie die Elektronenschwingungen, welche die Absorptionsbanden der Hydroxylgruppe veranlassen, im Molekül verteilt sind.

Man erhält derartige Aufschlüsse einerseits aus Messungen des Kerr-Effektes und der Lichtzerstreuung an einfacheren Hydroxylverbindungen, wie etwa am Methylalkohol, und andererseits aus einer Berücksichtigung der Koppelungswirkungen zwischen der OH-Gruppe und dem Rest des Moleküls. Die Elektronenschwingung der OH-Absorptionsbande bleibt nämlich nicht an der OH-Gruppe lokalisiert, sondern greift auf den Rest des Moleküls in genau festgelegter Weise über, etwa in der Weise, daß eine Verschiebung einer elektrischen Ladung an der OH-Gruppe von vorn nach hinten, eine gleichzeitige Verschiebung einer andern elektrischen Ladung in einem andern Molekülteil, z. B. von rechts nach links, und in einem dritten Molekülteil von unten nach oben erfolgt (Schwingungsbild). Die Ermittlung des Einflusses einer solchen Schwingung auf die optische Drehung ist ein rein optisch-elektrisches Problem und ergibt, daß das in der Abb. dargestellte Modell im Langwelligen nach rechts dreht.

Wenn wir bisher das rechtsdrehende Methyläthylcarbinol durch die Fischer'sche Projektionsformel (I) dargestellt haben, so ergibt sich, da dieses Molekül der Abb. entsprechen muß, daß die Projektionsformel in der Weise ins Räumliche zu übertragen ist, daß die in der Projektionsformel horizontal nebeneinander geschriebenen Substituenten gegen den Beschauer zu aus der Papierebene herauszunehmen sind, während die vertikal geschriebenen Substituenten nach hinten zu rücken sind (Formel II).

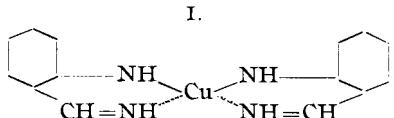
Da ferner die Konfiguration des Methyläthylcarbinols relativ zur Milchsäure und damit relativ zur Glucose und anderen einfachen Verbindungen festgelegt ist, so ergibt sich auch für diese Verbindungen dieselbe Vorschrift, also z. B. für die d(--) -Milchsäure (Formel III), die d(+) -Azidopropionsäure (IV), den d(+) -Glycerinaldehyd (VI), das d(--) -Alanin (V), die d-Glucose usw.

I	II	III
CH_3	CH_3	COOH
$\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{OH}$
(+)- C_2H_5	(+)- C_2H_5	(-)- CH_3
IV	V	VI
COOH	COOH	CHO
$\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{N}_3$	$\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{OH}$
(+)- CH_3	(-)- CH_3	(+)- CH_2OH

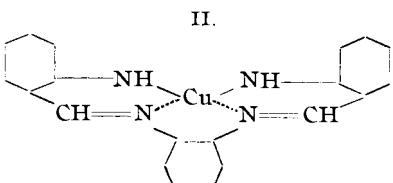
P. Pfeiffer, Bonn: „Neueres über innere Komplexsalze.“

Es wurde gefunden, daß sich nicht nur die Schiffsschen Basen der o-Oxyaldehyde, sondern auch die der o-Aminoaldehyde glatt in komplexe Kupfer- und Nickelsalze überführen lassen, die ganz charakteristische Farbe aufweisen, gut kristallisieren und recht stabil gegen heißes, wässriges Alkali sind. Dargestellt wurden z. B.:

³⁾ Vgl. etwa die Zusammenfassung von W. Kuhn und K. Freudenberg im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, III.

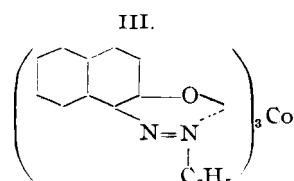


grünbraune Kristalle

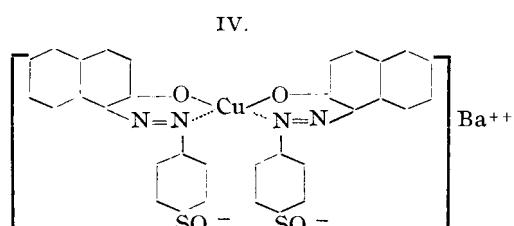


dunkelrote Nadelchen.

Denken wir uns nun in den inneren Komplexsalzen der Imine der o-Oxy- und o-Aminoaldehyde die Gruppen $\text{CH}=\text{}$ durch dreiwertige N-Atome ersetzt, so kommen wir zu den farbtechnisch interessanten inneren Komplexsalzen der o-Oxy- und o-Aminoazokörper, von denen die folgenden erwähnt seien:

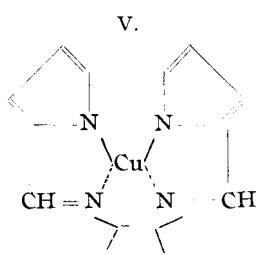


schwarze Nadeln

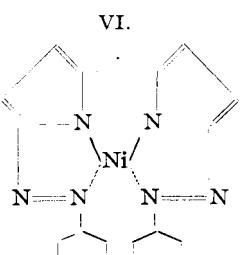


braunviolette Pulver

Entsprechende Verbindungen leiten sich auch vom α -Pyrrolaldehyd und vom α -Pyrolazobenzol ab, die ebenfalls sehr charakteristische Farben aufweisen, z. B.:



grüne Nadelchen



grüne Nadeln

Die Verbindung VI hat deshalb besonderes Interesse, weil sie uns zeigt, daß in den inneren Komplexsalzen unserer Azokörper diejenigen N-Atome, welche die Phenylgruppen (bzw. die sulfurierten Phenylgruppen) tragen, per Nebenvalenz an das zentrale Metallatom gebunden sind; sonst würden ja in der Verbindung VI Nebenvalenz-Viererringe vorhanden sein, die erfahrungsgemäß kaum vorkommen.

Eingangs seines Vortrages hatte Vortr. noch erwähnt, daß die Molekulargewichtsbestimmung mit Acridin statt Pyridin durchgeführt worden ist.

Aussprache: Rupe, Basel, macht darauf aufmerksam, daß es auch betainartig gebaute Komplexsalze gäbe.

C. Schöpf, Darmstadt: „Über neue Pterine (Insektenfarbstoffe)“ (mit E. Becker⁴⁾).

Bei dem am besten untersuchten farblosen Leukopterin $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{17}\text{N}_{15}$ weist der schwankende Natriumgehalt des aus Leukopterin verschiedener Herkunft dargestellten gelben Natriumsalzes auf das Vorliegen eines Gemisches von verschiedenen sauren Isomeren im nativen Leukopterin hin. Auch das gelbe Xanthopterin, für das neuerdings die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_{16}$ sichergestellt werden konnte, scheint ein wechselndes Gemisch von verschiedenen sauren Isomeren zu sein; aus einem orangegelben Falter (*C. argante*) wurde in geringer Menge ein Xanthopterin erhalten, das, aus $n/10$ Salzsäure kristallisiert, in der Citronenfalter-Xanthopterin leicht löslich ist. Mit Barytwasser gehen alle Xanthopterin-Präparate in dasselbe gut kristallisierte einheitliche β -Xanthopterinbarium über, nach dessen Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_{16} \cdot \frac{Ba}{2}$, alle sechs Sauer-

stoffatome des Xanthopterins in Form von $\frac{Ba}{2} \cdot O \cdot C : N$ -Gruppen vorliegen dürften.

In roten und orangegelben Pterinen kommt ein tiefrotes Pterin vor, das Erythropterin, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Seine Abtrennung von anderen basischen Pterinen durch fraktioniertes Ausziehen mit Ammoniak und fraktioniertes Fällen mit Salzsäure beruht auf seinem im Vergleich zum Xanthopterin schwächer basischen und stärker sauren Charakter. Es ist durch Umkristallisieren aus $n/10$ Salzsäure kristallin und xanthopterinfrei erhalten worden; Präparate verschiedener Herkunft zeigen aber noch nicht völlige Übereinstimmung. Als Summenformel könnte ungefähr $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_{12}$ in Frage kommen.

Aus verschiedenen Pterinen wurde schließlich noch ein neues, stark basisches, farbloses Pterin, das Guanopterin, isoliert, das in der Bildung eines schwer löslichen Sulfats und in der Zusammensetzung dem Guanin sehr ähnlich ist. Es unterscheidet sich von ihm aber in charakteristischer Weise u. a. durch die leichte Kristallisation der freien Base $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_{20}$ und durch die Zusammensetzung seines Sulfats $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Für Leukopterin, Xanthopterin und Erythropterin liegen jetzt auch mikrochemische Nachweise vor, für die die Erfassungsgrenze bei 0,5 mg, 1 γ bzw. 5 γ liegt. Sie erlaubten z. B. den Nachweis des Xanthopterins in den Flügeln von Ameisenlöwen und Cicaden und in dem Integument von Schlupfwespen und Wespenbienen.

Pterine werden in Schmetterlingen und Wespen immer nur an Stellen schlechter Sauerstoffversorgung beobachtet. Läßt man die Puppenruhe von Citronenfaltern in reinem Sauerstoff statt in Luft vor sich gehen, so erhält man völlig pterinfreie Falter. Vortr. erwähnte noch, daß die mikroanalytischen Untersuchungen teilweise von Schadendorf, Graz, durchgeführt worden sind.

Aussprache: Knoop, Tübingen, unterstreicht die Bedeutung derartiger Untersuchungen durch Hinweis auf das Vorkommen von Farbstoffen in Harn. — Duden, Frankfurt, macht darauf aufmerksam, daß ähnliche Untersuchungen, wie die des Vortr., vielleicht auch an den Geiseltalfunden durchgeführt werden könnten⁵⁾.

A. Meuwsen, Erlangen: „Über das Schwefelmonoxydiäthylacetat (Sulfoxylsäurediäthylester).“

Eine absolut-alkoholische Lösung von sehr wenig Natriumäthylat zersetzt katalytisch innerhalb weniger Minuten farbloses Diäthylthiosulfat, $S_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, bei gelindem Erwärmen. Es scheidet sich hierbei die Hälfte des im Molekül ursprünglich vorhandenen Schwefels kristallin ab. Die davon befreite, im Vakuum mehrfach destillierte Flüssigkeit geht schließlich konstant bei $34,9^\circ$ bzw. 117° unter 32 mm bzw. 734 mm Hg Druck über. Es ist eine farblose, brennbare, stechend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, leicht mischbar mit den üblichen organischen Solventien. Säuren zersetzen unter Schwefelabscheidung.

Die analytischen Werte entsprechen sehr gut der Formel $S(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; nach Vieböck ausgeführte Äthoxyl-Bestimmungen ergaben eindeutig die Anwesenheit von zwei Äthoxylgruppen im Molekül. Der neue Körper ist demnach ein Schwefelmonoxydiäthylacetat (Sulfoxylsäurediäthylester). Damit stimmt sein Verhalten bei der Oxydation überein: die Verbindung ist autoxydabel und liefert mit allen Oxydantien (Sauerstoff, Stickstoffdioxyd, Selendioxyd, Kaliumpermanganat, Ozon) immer symmetrisches Diäthylsulfat. Bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali entsteht fast nur Thiosulfat neben wenig Sulfid und Sulfit.

G.-M. Schwab, München: „Kinetik der Hydrierung an Skelettkontakten“ (genieinsam mit Hugo Zorn).

Es wird die Frage der Elementarprozesse der Hydrierung mit Wasserstoff an Nickel durch das Studium der Äthylenhydrierung bearbeitet. Die benutzten Kontakte — durch Zersetzen von Nickelverbindungen mit Silicium und Aluminium entstandene „Skelettkontakte“ nach Raney — werden hierbei auf die Topochemie ihrer aktiven Zentren hin untersucht. Die besonders für kinetische Messungen an ungeformten Kontakten

⁴⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 507, 266 [1933].

⁵⁾ Vgl. Weigelt, diese Ztschr. 47, 710 [1934].

ausgebildete und bewährte „Umlauf“- oder „Thermosyphon“-Apparatur wird verbessert. Die Ergebnisse zwischen 50 und 250 mm Druck und 0° bis 200° an vier Präparaten werden zu einer vollständigen kinetischen Analyse des Vorgangs benutzt. Die Reaktion läßt sich vollständig durch die Langmuir-Hinshelwoodsche Kinetik bei einer hier erstmals ermittelten wahren Aktivierungswärme von 19 kcal beschreiben. Damit entfällt die Vermutung, daß der geringe Temperaturkoeffizient der Hydrierung etwa auf einer „Tunnelreaktion“ beruhe. Er ist vielmehr, ebenso wie das Temperaturoptimum, ein Ergebnis der Aktivierungswärme kompensierenden Adsorptionswärmen.

An den aktiveren Kontakten gelangen aber nicht die kinetischen Verhältnisse dieser Reaktion selbst zur Messung, sondern die Diffusion der Reaktionsgase durch die Poren an die aktiven Zentren im Inneren der Legierungsskelette. Dies beweisen Versuche, in denen durch Schädigung oder Abkühlung willkürlich die Kinetik der Diffusion in die der Reaktion verwandelt werden kann, sowie Hemmungsversuche und die Temperaturabhängigkeit der Diffusion.

Die Vorstellung des Reaktionsablaufs an aktiven Zentren im Korn-Innen kann durch Debye-Scherrer-Aufnahmen (G. Wagner, Würzburg) bestätigt und dahin präzisiert werden, daß diese Zentren einer amorphen Nickelmasse angehören, die beim Zusammenbrechen des Legierungsgitters neben unwirksamen Nickelkristallen entsteht.

Aussprache: Ebert, Karlsruhe, Kohlschütter, Darmstadt, König, Karlsruhe, und Vortr.

Sonnabend, den 7. Dezember 1935, 15 Uhr.

Vorsitzender: Knoop, Tübingen.

G. Kortüm, Zürich: „Optische Untersuchungen über den Zustand gelöster Elektrolyte.“

Die im ganzen unbefriedigenden Versuche, die beginnenden Abweichungen von den in verdünnten wässerigen Lösungen exakt bestätigten Debye-Hückelschen Grenzgesetzen zu deuten, machen es erforderlich, möglichst viele voneinander unabhängige Eigenschaften von Elektrolytlösungen zu untersuchen. Die optischen Eigenschaften nehmen dabei eine gewisse Sonderstellung ein, weil die schon von Bjerrum gefundene und den Ausgangspunkt der modernen Entwicklung der Elektrolytentheorie bildende „optische Konstanz“ in der Lichtabsorption gelöster Ionen besonders geeignet zu sein scheint, Aussagen über den Zustand gelöster Elektrolyte zu gewinnen. Mit Hilfe einer lichtelektrischen Präzisionsmethode, die Extinktionsänderungen von 0,01 % noch zu bemerkern gestattet, wird die optische Konstanz des 2,4-Dinitrophenolat-Ions bei Zusatz verschiedener Neutralsalze geprüft. Es zeigt sich, daß der Extinktionskoeffizient dieses gegen Störungen optisch außerordentlich empfindlichen Ions im Gebiet steilsten Bandenanstiegs innerhalb 0,02 % konstant bleibt, und zwar in einem Konzentrationsbereich, in dem sämtliche von elektrostatischen Kräften beeinflußten Ioneneigenschaften noch Änderungen um viele Prozent erleiden. Bei höheren ionalen Konzentrationen wird eine Verschiebung der langwelligen Lösungsbande beobachtet, deren Stärke und Richtung mit der gewöhnlich herangezogenen Deutung, daß es sich um eine „Deformation“ des absorbierenden Ions im weitesten Sinne durch die in der „Ionenwolke“ angereicherten Ionen entgegengesetzter Ladung handelt, durchaus unvereinbar ist. Es lassen sich keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen dem Aktivitätskoeffizienten bzw. Größe und Ladung der zugesetzten Ionen einerseits und den optischen Effekten andererseits erkennen. Die spezifische Anionenwirkung der zugesetzten Salze sowie ein beträchtlicher Einfluß von Nichtelektrylyten sprechen ferner auch gegen die häufig angenommene Hypothese von der Bildung assoziierter Ionenpaare bzw. undissoziierter Salzmoleküle. Drehungsmessungen an einem optisch aktiven Tetraalkylammonium-Ion unter Zusatz verschiedener Neutralsalze führen zu durchaus analogen Ergebnissen. Dagegen ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Einfluß der zugesetzten Salze und ihrer Hydratationsenergie, woraus zu schließen ist, daß für das optische Verhalten gelöster Ionen in erster Linie die Wechselwirkungskräfte mit den Lösungsmittelmolekülen und ihre Veränderlichkeit maßgebend sind, während

die „Deformation“ im Coulombschen Kraftfeld der Ionenwolke gegenüber den Vorgängen in der Hydrathülle der Ionen weitgehend zurücktritt.

L. Ruzicka, Zürich: „Neuere Untersuchungen in der Androsteron- und der Testosteronreihe“.

Im Laufe des vergangenen Jahres ist es gelungen, die drei bisher isolierten männlichen Sexualhorinone Androsteron, trans-Dehydro-androsteron und Testosteron unter Benutzung der Sterinabbaumethode des Vortr. künstlich herzustellen und so deren Konstitution aufzuklären. Diese Arbeiten wurden in verschiedenen Richtungen weiter verfolgt. In präparativer Beziehung war es besonders wichtig, die Darstellungsmethode des Testosterons aus Cholesterin weiter zu verbessern. Man geht dabei bekanntlich vom trans-Androsten-3,17-diol aus, dessen Diester partiell verseift wird. Der gewünschte 17-Monoester entsteht so jedoch nur in schlechter Ausbeute, da sich die beiden Estergruppen in ihrer Reaktionsfähigkeit nur wenig voneinander unterscheiden. Hier konnte ein wesentlicher Fortschritt erzielt werden, indem man das 3-Acetat-17-benzoat der Verseifung unterwarf. Im Zusammenhang damit wurde der Einfluß der sterischen Konfiguration des 3-Hydroxyls auf den Unterschied in der Verseifbarkeit der beiden Estergruppen (in 3 und 17) untersucht. Das Diacetat mit cisständigem 3-Hydroxyl lieferte bei der partiellen Verseifung das 3-Monoacetat, während das Stereoisomere mit dem 3-Hydroxyl in trans nach Butenandt das 17-Monoacetat gab. Die Ausbeuten sind aber in beiden Fällen sehr schlecht. Auch hier war die partielle Verseifung des 3-cis-Acetat-17-benzoats mit einer Erhöhung der Ausbeute an 17-Monoester verbunden. Das cis-3,17-Androstandiol lieferte bei der partiellen Veresterung, wie zu erwarten ist, gleichfalls 17-Monoacetat.

Weiter wurde die Frage experimentell geprüft, ob mit dem Testosteron die männliche Hormonwirkung chemisch eine volle Erledigung fand. Laqueur hatte angegeben, daß das Testosteron durch die Anwesenheit eines an sich physiologisch unwirksamen „x-Stoffs“, der aus verschiedenen Organen gewonnen werden konnte, eine wesentliche Erhöhung seiner Wirkung auf den Sexualtrakt kastrierter Ratten erfährt. E. Tschoop konnte beim synthetischen Testosteron sogar eine Versechsfachung der Wirkungen feststellen, wenn gleichzeitig der von Prof. Laqueur in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte „x-Stoff“ verabreicht wurde.

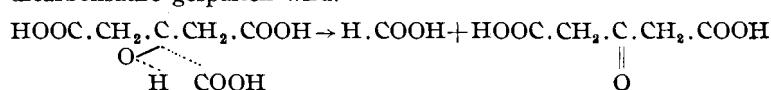
Wir hatten schon vor kurzem mitgeteilt, daß im 17-Methyl-cis-androstan-3,17-diol eine Verbindung vorliegt, die am Sexualtraktus wesentlich wirksamer ist als das in 17 nicht methylierte Homologe. Es wurde daher trans-Dehydro-androsteron mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und dann über das Dibromid zum 17-Methyltestosteron oxydiert, das nach vorläufigen Versuchen am Sexualtraktus etwas wirksamer ist als Testosteron.

L. Reichel, Karlsruhe: „Über den Abbau der Citronensäure in der Leber.“

Aus Menschen-, Kalbs-, Schweine- und Pferdeleber wurden mit Aceton wirksame Trockenpräparate hergestellt (Mitarbeiter: A. Neeff).

Für die Festlegung der Wirkungswerte dieser Präparate wurde die nicht umgesetzte Citronensäure nach Entfernung des Eiweißes mit p-Toluolsulfosäure als Calciumcitrat quantitativ bestimmt.

Verschiedene Versuche haben ergeben, daß im System der Citricodehydrase wahrscheinlich kein Co-Ferment wirksam beteiligt ist. Außerdem vermögen Sauerstoff, Methylenblau und Lactoflavin nicht als Zwischenacceptoren zu fungieren. Der fermentative Abbau der Citronensäure kann deshalb in der ersten Phase nicht so verlaufen, daß eine Wasserstoffverschiebung stattfindet. Um den Chemismus des Abbaus zu klären, mußten sämtliche Reaktionsprodukte zunächst qualitativ erfaßt und zur Aufstellung der Gesamtbilanz quantitativ bestimmt werden. Diese Bestimmungen lieferten das Ergebnis, daß die Citronensäure in Ameisensäure und Acetondicarbonsäure gespalten wird.



Die Wirkung der Citricodehydrase beruht einzig und allein auf der Abspaltung von Ameisensäure aus dem Citronensäuremolekül.

Die Reaktionsprodukte werden dann durch andere Fermentsysteme weiter abgewandelt. Mit diesem Abbau sind wir noch beschäftigt.

H. Stenzl, Basel: „Zur Kenntnis der Tafelschen Umlagerung.“

In einer früheren Mitteilung⁶⁾ wurde für die Tafelsche Umlagerung — das ist die bei der Reduktion der Acetessigester zu Kohlenwasserstoffen auftretende Veränderung des Kohlenstoffgerüstes — die Wanderung der Acylgruppe an das Kohlenstoffatom der zu reduzierenden Carboxylgruppe als Umlagerungsweg wahrscheinlich gemacht, im Gegensatz zur Tafelschen Auffassung. Der fehlende Beweis konnte nun geliefert werden durch Reduktion des Cyclopentanoncarbonsäureesters bei hoher Stromdichte an Bleikathoden. Neben den Estern der drei durch einfache Reduktion des Carbonyls möglichen Säuren war Cyclohexanol entstanden, d. h. die Reduktion des Carboxyls war unter Ringerweiterung eingetreten, in der sich die vorausgesetzte Acylwanderung ausprägte:



Dem Austritt des doppeltgebundenen Sauerstoffs der Carboxylgruppe der Acetessigester ist die gleichzeitige Wanderung der Acylgruppe zur Absättigung der frei werdenden Valenz koordiniert; es entsteht der Enoläther eines Diketons, der in der sauren Lösung verseift und zu Alkohol oder Kohlenwasserstoff reduziert wird, je nach Stromdichte und den Verhältnissen des Einzelfalles.

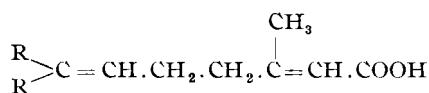
L. Ebert, Karlsruhe: „Die thermische Beständigkeit der Konfiguration einfacher optisch-aktiver Methanabkömmlinge.“

Daß die einfachste Art von Racemisierung, nämlich die schon von van 't Hoff besprochene thermische Anregung von Deformationsschwingungen, bei einfachen aliphatischen Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom selten ist, war aus dem bisher bekannten Material zwar schon wahrscheinlich. Es fehlten aber bisher quantitative Abgrenzungen. Daher wurden mit U. v. Weber reiner d-Amylalkohol (A) und der daraus erhältliche Kohlenwasserstoff (KW) d-Methyl-äthyl-propyl-methan in Quarzgefäßen so hoch erhitzt, daß eben bemerkbare Drucksteigerungen eintraten; an die Reaktionsgefäß war einerseits eine Mikropolarisationsküvette aus Quarzglas angeschmolzen, andererseits enthielten sie ein Quarzglas-Spiralmanometer mit Autokollimationsablesung, das keinen toten Raum besitzt. Die Grenze der thermischen Beständigkeit konnte daher sehr scharf erfaßt werden, pro Stunde betrug bei 360° die Drucksteigerung beim A rund 1%, beim KW rund 0,03%; unterhalb dieses Temperaturgebietes konnte in keinem Falle nach vielen Stunden bei einer Genauigkeit von ± 0,008° eine Drehungsänderung beobachtet werden. In dem Temperaturgebiet eben beginnender Pyrolyse wurde solange erhitzt, als die noch vorhandene Menge kondensierbarer Flüssigkeit eine Drehungsmessung gestattete; aber auch unter diesen Umständen änderte sich die Drehung nicht meßbar. Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion: Rechtsform → Linksform, muß daher nach diesen Versuchen für den KW bei 420° kleiner sein als 10⁻⁴. Ob diese außerordentlich große Beständigkeit der Konfiguration auf energetische Behinderung (hoher Wert der Aktivierungs-wärme) oder auf andere Ursachen (kleine Aktionskonstante) zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden.

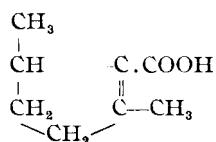
Vorsitzender: Hönigsschmid, München.

H. v. Leibitz-Piwnicki, Heidelberg: „Cyclisierung der Analoga der Geraniunsäure zu Fünfringen.“

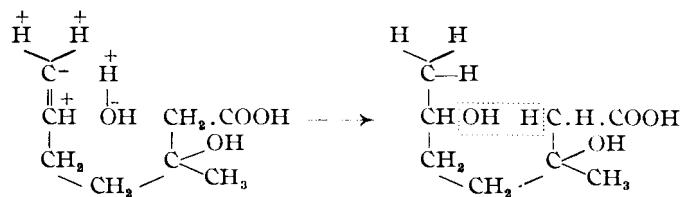
Bei dem Versuch, α,β-ungesättigte Aldehyde des Citraltypus aus den entsprechenden Carbonsäuren der allgemeinen Form:



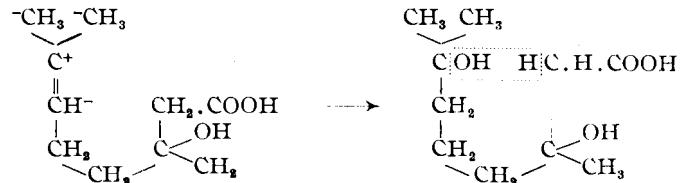
nach der Chromchlorürmethode⁷⁾ zu gewinnen, zeigte sich, daß derartige Säuren dann entstehen, wenn am Ende der Kette der Rest (1) $\text{CH}_3>\text{C}=\text{CH}-$ steht. Tritt an seine Stelle die Gruppe (2) $\text{CH}_3>\text{C}=\text{CH}-$ oder (3) $\text{H}>\text{C}=\text{CH}-$, so erfolgt Cyclisierung zu einem Fünfring, bei Rest (3) z. B.:



Der Strukturbeweis wurde durch Vergleich mit bekannten Säuren und durch oxydativen Abbau geliefert. Die Frage, warum ein Fünfring und nicht wie bei der Geraniunsäure ein Sechsring entsteht, läßt sich vom Standpunkt der Elektronentheorie leicht erklären. Bei der Synthese wird in der Endstufe vorangehenden Stufe an die Oxysäure 1 Molekül Wasser wie folgt angelagert und abgespalten:



Bei der Geraniunsäure liegen die Verhältnisse genau umgekehrt:



Die präparative Darstellung derartiger Fünfringe bietet keinerlei Schwierigkeiten. Durch Variation des Alkylhalogenids und des Acetessigesters zur Darstellung des erforderlichen Ketons (bei der Geraniunsäuresynthese dem Methylheptenon entsprechend) und durch Variation des α-Bromcarbonsäureesters bei der Gewinnung der Oxysäure läßt sich eine große Zahl von Stoffen darstellen, die in ihrem Aufbau an die Naphthensäuren und die im Erdöl gefundenen Kohlenwasserstoffe erinnern.

Die cyclischen Carbonsäuren wurden schließlich in die Aldehyde nach der Chromchlorürmethode übergeführt. Sie zeigen alle mehr oder weniger den Geruch nach Heu.

F. A. Henglein und G. Schneider, Karlsruhe: „Über die Veresterung von Pektinstoffen.“

F. Ehrlich hat durch gelinden Säureabbau der Pektinstoffe zwar Spaltprodukte dieser Körperklasse isolieren und identifizieren können, der Aufbau des Gesamt moleküls der Pektinstoffe ist jedoch bis heute noch unbekannt. Neue Vorstellungen hierüber ergaben die röntgenographischen Untersuchungen von Burgers und Corbeau. Einem weiteren Weg sehen wir in der Erforschung der chemischen Eigenschaften der Pektinstoffe, die nur teilweise bisher bekannt waren. Zu diesem Zweck wurden Veresterungen ausgeführt und zunächst der Salpetersäureester der Pektinstoffe eingehend untersucht. Es gelingt, in reine Pektinsäure maximal 2 NO₂-Gruppen pro Galakturonsäure einzuführen. Bei dem Nitrieren geht die Pektinsäure in Lösung und fällt beim Eingießen des Nitriermischung in Wasser als voluminöses, faseriges Esterprodukt aus. Dasselbe Produkt kann man auch erhalten, wenn man von Rohpektin ausgeht. Das bei der Nitrierung

⁶⁾ Helv. chim. Acta 17, 669 [1934].

⁷⁾ J. v. Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 269 [1934].

entstehende Nitropektin zeigt Eigenschaften, die denen der Nitrocellulose völlig analog sind. Die ursprünglich wasserlöslichen Pektinstoffe sind nach der Veresterung wasserunlöslich, besitzen dagegen eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Aceton. Es entstehen viscose Lösungen, aus denen man, wie aus Kollodiumlösung, Fäden und Filme herstellen kann. Die Filme zeigen eine Reißfestigkeit von 4–6 kg/mm², je nach dem Weichmacherzusatz. Die kunstseidenähnlichen Fäden aus Nitropektin ließen bei der Röntgenuntersuchung eine schwache Kristallorientierung erkennen.

Durch die Veresterungsuntersuchungen an den Pektinstoffen wurden die durch die Röntgenuntersuchungen aufgezeigten Analogien im Molekülbau der Pektinstoffe und der Cellulose chemisch fundiert. Aus der Filmbildung und der Reißfestigkeit der Filme, sowie aus den Molekulargewichtsuntersuchungen an Nitropektin muß man den Schluß ziehen, daß höchstwahrscheinlich auch bei den Pektinstoffen lange gestreckte Moleküle vorliegen, und daß die Tetragalakturonsäure nicht das Gerüst, sondern ein stabiles Spaltprodukt der großen Pektinsäurekette ist.

G. Schwarzenbach, Horgen (Zürich): „Der Einfluß einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure.“

Auf die Frage: „Wie verändert sich die Acidität einer Säure, wenn wir eine Ionenladung auf ihre Molekel setzen?“ geben vielleicht die Dissoziationsverhältnisse bei symmetrischen zwei-protonigen Säuren (Säuren, welche zwei Protonen abgeben können) Auskunft. Bisher wurde allgemein angenommen, daß die beiden Säuren $(R_nSHⁿ)$ und (R_nS_nH)

($n = \text{Ladungszustand}$), die sich um ein Proton unterscheiden, nur deshalb verschiedener Acidität sind, weil das erste Proton gegenüber dem zweiten noch im Felde einer positiven Ionenladung zu entfernen ist. Wenn dies der einzige Grund des Aciditätsunterschiedes ist, so ist dieser eindeutig durch die Arbeit φ bestimmt, die bei der Entfernung des einen Protons vom andern gewonnen wird, und hängt also nur von der Entfernung der beiden Protonen und ihrer dielektrischen Umgebung ab. Zwei zweiprotonige Säuren von derselben Molekellgestalt und demselben Abstand der beiden Protonen müssen also denselben Aciditätsunterschied ihrer beiden Dissoziationsstufen aufweisen. Der Vergleich aliphatischer Dimercaptane, Diammonium-Ionen und Dicarbonsäuren ergab Übereinstimmung bei den beiden ersten Säureren. Die Dicarbonsäuren verhalten sich offenbar wegen Konjunktion innerhalb der Carboxylgruppen nicht normal. Aus den Konstanten der Diammonium-Ionen wurde φ berechnet und als Funktion des Protonenabstandes aufgetragen. In diese Kurve passen φ -Werte, welche aus dem Vergleich von Diammonium-Ion

$H_3N^+(CH_2)_nNH_3^+$ und Ammonium-Ionen $CH_3(CH_2)_nNH_3^+$ berechnet wurden, gut hinein. Die Funktion kann bis zu sehr kleinen Abständen (Ladung — Proton) verfolgt werden durch

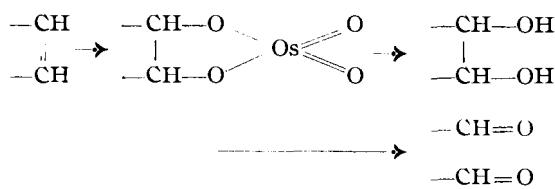
Vergleich von $NH_3^+—NH_3^+/CH_3NH_3^+$, $H_2PO_4^-/H_2SO_4^-$, HS^-/HCl^- und schließlich H_3O^+/NH_3^+ . Dieser so ermittelte Potentialverlauf in der Umgebung einer Ionenladung ist elektrostatisch gut verständlich, und es scheint, daß sich die verglichenen Säuren wirklich nur wegen der Ladung in ihrer Acidität unterscheiden. Da dieser Einfluß nun bekannt ist, kann auf die Dissoziationskonstanten folgender Säuren ein Schluß gezogen

werden: (in Klammer $-\lg K$): $CH_4(-32,5)$, $OH(-28,5)$, $FH_2(+8)$, $H_3SO_4^+(+13)$, $HClO_4(+17)$ usw.

Criegee, Marburg: „Osmiumsäure-Ester als Zwischenprodukte bei Oxydationen.“

Die von K. A. Hofmann entdeckte Addition von OH-Gruppen an Olefine unter der Einwirkung von Chloraten bei Gegenwart von OsO_4 kommt durch Hydrolyse intermediär gebildeter und isolierbarer cyclischer Osmiumsäureester zu stande. Bei Abwesenheit von Wasser werden dagegen die Olefine zu Aldehyden bzw. Ketonen gespalten. Außer den Monoestern der Osmiumsäure H_2OsO_4 mit Glykolen sind auf

verschiedenen Wegen analoge Di-ester der wasserreicheren Säure H_4OsO_5 erhältlich.

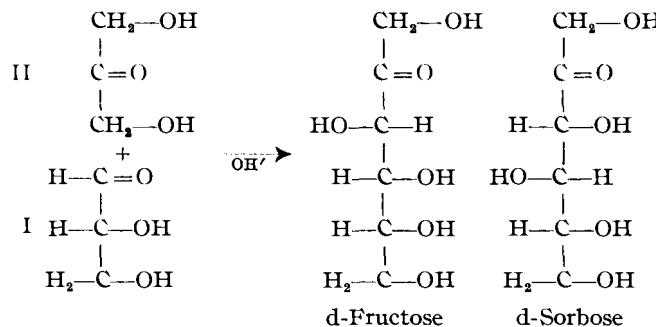


Sonntag, den 8. Dezember 1935, 9 Uhr.

Vorsitzender: Weitz, Gießen.

E. Baer: „Synthese von d-Fructose und d-Sorbose aus d-Glycerinaldehyd.“

d-Glycerinaldehyd (I) wurde in $m/100$ -Bariumhydroxyd-Lösung zu 95 % in ein Gemisch von d-Sorbose und d-Fructose überführt, wobei das molare Verhältnis der entstandenen Zucker ungefähr 1:1 ist. Die Isolierung der d-Fructose geschah über das Calcium-fructosat. Aus der Restlösung konnte die d-Sorbose kristallisiert erhalten werden. Die synthetischen Zucker wurden als vollkommen identisch mit d-Fructose und d-Sorbose befunden. Die Kondensationsdauer, bestimmt durch Beobachtung des Verlaufs der optischen Drehung, betrug etwa 2–3 h und konnte durch Zusatz von fertigem Dioxyaceton (II) auf etwa 20–30 min herabgedrückt werden. Der Kondensation des d-Glycerinaldehyds geht somit eine teilweise Umlagerung des d-Glycerinaldehyds in Dioxyaceton voraus, welches mit dem d-Glycerinaldehyd reagiert.



Von den 4 möglichen Kondensationsprodukten von d-Glycerinaldehyd mit Dioxyaceton: d-Fructose, d-Sorbose, d-Tagatose und d-Psicose entstehen also nur die beiden ersten, und zwar diejenigen Isomeren, bei denen die sterische Anordnung an den beiden neu entstandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen eine entgegengesetzte ist; eine Tatsache, die vielleicht in dem Wesen einer solchen Aldol-Kondensation begründet ist.

W. Dirscherl, Heidelberg: „Hydrierung des Follikelhormons und seiner Acylderivate.“

Die katalytische Hydrierung des Follikelhormons und einiger Acylderivate mittels Platinoxyd wurde systematisch untersucht. Es ergab sich folgendes: Aus Follikelhormon und ebenso aus seinem Acetat, Benzoat oder Chlorameisensäureester bzw. Äthylkohlensäureester (die letztgenannten Verbindungen sind neu dargestellt worden und besitzen eine bis 10 fach stärkere Wirksamkeit als das Hormon selbst) erhält man in alkoholischer oder wäßrig-alkalischer Lösung bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur ausschließlich Dihydro-Follikelhormon vom Schmp. 175°, das von verschiedenen Forschern bereits beschrieben ist. Führt man die Hydrierung in Eisessig in der Wärme durch, so erhält man unter Hydrierung des Benzolringes hauptsächlich Hexahydro-Hormon, ferner wird zu einem Teil darüber hinaus noch die Ketogruppe angegriffen; bei Zimmertemperatur wird außer dem Benzolring auch teilweise die Ketogruppe (in verstärktem Ausmaß) hydriert, so daß neben Hexahydro- auch Oktahydro-Hormon gebildet wird. Arbeitet man in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure, so wird das Hormon in kristallisierte Oktahydro-Hormone und Hexahydrodesoxo-Hormone übergeführt, die sich in mehrere Stereoisomere trennen lassen.

Werner Fischer, K. Brünger, W. Dietz und H. Griesen, Freiburg: „Zur qualitativen Analyse der Schwefelammonium-Gruppe und der Phosphorsäure.“

Es werden verschiedene Trennungsgänge für die Elemente der genannten Gruppe auf ihre Leistungsfähigkeit hin geprüft und Wege zu ihrer Vereinfachung und Verbesserung angegeben. Die gemeinsame Fällung der gesamten Gruppe mit $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ (Verfahren I) gibt einen Niederschlag mit meist sehr lästigen Eigenschaften. Verfahren II (Fällung mit NH_3 allein, Filtration, Fällung im Filtrat mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) ist in der Handhabung bequemer, führt aber in einzelnen Fällen zu ungünstigeren Nachweisgrenzen für Co, Ni und Zn. Dieser Nachteil wird vermieden durch folgende Abänderung: Der Niederschlag, den man bei der $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung der mit NH_3 gefallenen Elemente erhält, wird gelöst und nochmals mit NH_3 , aber in großem Überschuß und in Gegenwart von viel NH_4Cl gefällt und das dabei erhaltene Filtrat mit dem von der 1. NH_3 -Fällung vereinigt (Verfahren III). Eine besondere Abscheidung der Phosphorsäure, etwa auf den langwierigen oder oft Störungen verursachenden Wege mittels Zinksäure oder nach dem Fe-Aacet-Verfahren, läßt sich bei Arbeitsweise III völlig umgehen, wenn man der Lösung vor der 1. NH_3 -Fällung je Mol H_3PO_4 wenig mehr als ein Mol FeCl_3 zufügt. Bei der Fällung mit NH_3 wird dann praktisch die gesamte Phosphorsäure mit dem Fe gefällt, ohne daß die Erdalkalien in störende Ausmaße mitgerissen werden; die weitere Trennung der Elemente der NH_3 -Fällung wird durch die Gegenwart der Phosphorsäure in keiner Weise beeinträchtigt. Dies Verfahren ist vor allem auch bei Anwesenheit von V, Ti, W, Be, U oder seltenen Erden den anderen überlegen. — Säuert man bei Verfahren III die Lösung vor der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Fällung schwach mit Essigsäure an und fügt nach beendeter Fällung nochmals Essigsäure zu, so erzielt man stets einen vortrefflich filtrierbaren Niederschlag von Zn-, Co- und Ni-Sulfid und zugleich eine gute Trennung von Mn, das in das Filtrat wandert. — Der Nachweis kleiner Mengen Zn, der nach allen drei Trennungsgängen unbefriedigend ist, läßt sich durch entsprechende Abwandlung des Cd-Nachweises nach Biewend und Geilmann⁸⁾ einwandfrei gestalten.

Vorsitzender: Meerwein, Marburg.

A. Treibs, München: „Über die Komplexsalze von Porphyrinen.“

Metallkomplexe der Porphyrine sind seit langem bekannt, einige entstehen mit großer Leichtigkeit, andere nur schwierig. Gegen Alkalien sind sie beständig, werden durch Säuren teils leicht, teils schwer gespalten. Kristallisiert erhalten sind die mit Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Tl. Die Auffindung der V-Salze von Porphyrinen in Ölschiefern und Erdölen war Anlaß zur systematischen Untersuchung der Komplexbildungsfähigkeit der Elemente. Durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen gelang es zunächst V-Komplexe zu erhalten, die in ihrer Beständigkeit alle bekannten Metallkomplexe übertrafen und auch andere Abweichungen zeigten. Weiterhin konnten jetzt Komplexverbindungen von Al, Ga, Ge, Cd, In, Sb, Pb isoliert werden. Vom Sb bestehen Komplexe in zwei Wertigkeitsstufen, die von Al, Ge, Sb übertreffen alle bekannten Komplexe bei weitem an Stabilität, die von Cd, Pb und der primäre Sb-Komplex sind höchst unbeständig gegen Säuren. Die Bildungstendenz und die Stabilität stehen in keiner Beziehung zueinander, zeigen aber regelmäßige Änderungen in Abhängigkeit von den Ordnungszahlen. Die komplexbildenden Elemente bilden eine fast lückenlose Gruppe im periodischen System der Elemente, auf Grund deren die neuen Komplexe auch zum Teil vorauszusehen waren. Es bestehen Anhaltspunkte für die Existenz noch einiger weiterer Komplexe. Sämtliche neuen komplexbildenden Elemente kommen nur oder häufig in höheren Wertigkeiten als 2 vor. Da die Komplexbildung zwei Hauptvalenzen beansprucht, sind die übrigen mit Halogen oder Hydroxylgruppen besetzt; nur Pb ist klar zweiwertig. Alle diese Komplexe binden Kristallösungsmittel, zum Teil ungewöhnlich viel, eine Eigenschaft, die früher nur einzeln zu beobachten war. Nach der Farbe gibt es rote, olivgrüne und braune Komplexe, die Absorptionsspektren zeigen

regelmäßige Beziehungen zur Stellung im periodischen System, ihre genaue Messung und die der magnetischen Eigenschaften (durch W. Klemm) verspricht wertvolle Einblicke in die Bindungsweise der Metalle.

Aussprache: Pfeiffer, Bonn, teilt mit, daß von ihm mit Uranylacetat Uranylverbindungen des Porphyrins dargestellt wurden.

A. Stern, München: „Zum Ramanspektrum des Pyrrols und seiner Derivate.“

Das Ramanspektrum des Pyrrols wurde bereits von S. Venkateswaran und G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei und P. Pratesi aufgenommen. In großem Zusammenhang wurde nun nochmals das Ramanspektrum des Pyrrols und das von acht, bis jetzt noch nicht untersuchten, alkylsubstituierten Pyrrolderivaten, untersucht.

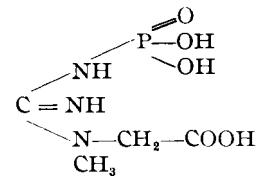
Beim Pyrrol wies das Vorhandensein noch nicht festgestellter C=C- und C=N-Doppelbindungs frequenzen und der typischen Linien der Methylengruppen auf das Vorkommen geringer Mengen der Pyrroleninform auch im freien Pyrrol hin, während dies bis jetzt nur für substituierte Pyrrolderivate angenommen wurde. Man kann, wie auch aus chemischen Gründen des öfteren gefordert, ein Gleichgewicht zwischen der Pyrroleninform, Pyrrolform und einer zentrischen Form auch auf Grund der Ergebnisse der Ramanspektren annehmen, welches nach der geringen Intensität der Doppelbindungs frequenzen zu schließen, stark in Richtung der doppelbindungs freien Form verschoben ist.

Vortr. weist auf das Nichterscheinen einer als charakteristisch angegebenen Pyrrolfrequenz hin und daß sich aus dem Ramanspektrum des β -Methylpyrrols und 2,3-Dimethylpyrrols notwendige Änderungen des bisher von Bonino vorgeschlagenen Pyrrolmodells ergeben.

Die verwendete Apparatur war so lichtstark, daß die Hauptfrequenzen bereits visuell betrachtet werden konnten. Mehrere isomere Pyrrolderivate haben so verschiedene Lagen der Hauptfrequenzen, so daß diese auf diese Weise bereits unterschieden werden können.

K. Zeile, München: „Über Kreatinphosphorsäure“⁹⁾.

Im Hinblick auf die Bedeutung der phosphorylierten Zwischenprodukte des enzymatischen Kohlenhydratabbaues wurde die Synthese der Kreatinphosphorsäure angegangen. Es gelang Kreatin in siedendem POCl_3 zu phosphorylieren, jedoch ist die erhaltene Kreatinphosphorsäure, die als gut kristallisiertes Ca-Salz abgeschieden wurde, mit der natürlichen isomer, was aus ihrer größeren Säurebeständigkeit und aus der Titrationskurve hervorgeht. Die Titrationskurve stünde mit der Konstitution, die bisher für die natürliche Kreatinphosphorsäure angenommen wird:



in guter Übereinstimmung, doch ist auf Grund der Titrationskurve noch nicht endgültig zwischen den Isomeriemöglichkeiten (anhydridartige Verknüpfung des Phosphorsäurerestes am Carboxyl?) zu entscheiden.

A. Koenig, Karlsruhe: „Lokalelemente an reinen Metallen als Ursache ihrer Korrodierbarkeit.“

Daß Lokalelemente infolge Inhomogenität der Grenzflächen von Metallgegenständen deren mehr oder weniger leichte Korrodierbarkeit bedingen, ist allbekannt. Je weniger Verunreinigungen eine Metallgrenzfläche besitzt, desto korrosionsfester sollte sie sein. Mißt man aber die Potentialdifferenzen zweier Kristallitflächen eines und desselben Schließstückes eines langsam gekühlten grobkristallinen reinen Metallregulus (z. B. von Cd, Zn, Fe, Sn, Sb) gegen die gleiche, nicht polari-

⁸⁾ W. Geilmann, Z. anorg. allg. Chem. 155, 192 [1926].

⁹⁾ Vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 236, 263 [1935].

sierende Elektrolytlösung, so findet man immer Unterschiede des elektrolytischen Potentials, die 1—14 mV betragen. Dies läßt sich durch Verschiedenheiten der freien Energie der Grenzflächenatome bei verschiedener Lage der Schliffflächen gegen die kristallographischen Achsen erklären. Messungen an einem frei gewachsenen Wismut-Kristallaggregat ergaben Potentialunterschiede zwischen Würfelflächen und Würfelecken (Oktaederflächen) im Betrage von 8 mV, zwischen Würfelflächen und -kanten sogar 59 bis 64 mV, dagegen keine Potentialdifferenz zwischen zwei Würfelflächen. Dies erklärt gut die von Haußer und Scholz vor etwa 8 Jahren veröffentlichten Ätzbilder an blankpolierten Kupfer-Einkristallkugeln. Die benutzte Versuchsanordnung für diese Messungen wird kurz erläutert; sie läßt sich noch erheblich vereinfachen und soll zur Potentialmessung an Mischkristallen gleitender Zusammensetzung bei weiteren Versuchen zur Anwendung kommen.

Vorsitzender: Schöpf, Darmstadt.

H. Staudinger, Freiburg: „Über das Viscositätsgesetz“¹⁰⁾.

Entgegen in den letzten Jahren mehrfach geäußerten Zweifeln gelang es am Beispiel der Cellulosederivate den Nachweis zu führen, daß das Viscositätsgesetz $\eta_{sp} \text{ (gd/mol)} = K_m \cdot M$ nicht nur für niedermolekulare und hemikolloide Verbindungen gültig ist, sondern sich auch zur Molekulargewichtsbestimmung von meso- und eukolloiden Verbindungen eignet. Aus den Messungen ergibt sich weiter, daß die Makromoleküle verschiedener Celluloseester den gleichen Bau besitzen. Das Mol.-Gew. der höchstmolekularen Nitrocellulosen wurde zu 450 000 ermittelt. 1500 Glucosereste sind demnach im Molekül zu einem langen Faden durch Hauptvalenzen untereinander gebunden. Die Länge des Moleküls beträgt 0,75 μ , es müßte also mikroskopisch sichtbar sein, falls es nicht einen zu geringen Durchmesser besäße.

Aussprache: Auf die Frage von Duden, wie sich die Ergebnisse der Messungen Svedbergs bei großen Molekülen zu den Ergebnissen des Vortr. verhalten, erwidert Vortr., daß die Messungen, die R. Signer an Polystyrolen mittels der Ultrazentrifuge ausgeführt hat, zum gleichen Molekulargewicht führten wie die osmotischen Messungen von G. V. Schulz. — Auf die Anfrage von König, ob in den Lösungen „gekämmte“ oder „verfilzte“ Ketten vorliegen, erwidert Vortr., daß bei den niederen Konzentrationen solche Zusammenlagerungen nicht vorliegen. — Klages bemerkt, daß nach seinen Messungen Methylcellulosen sich osmotisch abnormal verhalten, so daß es zweifelhaft ist, ob bei diesen Molekulargewichten auf osmotischem Weg bestimmt werden können. Er fragt ferner, auf welchem Wege die Molekulargewichte der höheren Nitrocellulosen ausgerechnet sind, da es bisher nicht möglich war, so hohe Molekulargewichte auf osmotischem Wege zu bestimmen. — G. V. Schulz: Methylcellulosen verhalten sich in der Tat in höheren Konzentrationen abnormal, so daß man in sehr niedrigen Konzentrationen messen muß, um Molekulargewichte bestimmen zu können. In Konzentrationen unter 0,5 % verhalten sie sich normal, d. h. genau so wie andere hochmolekulare Stoffe mit Fadenmolekülen. Die Bestimmung der sehr hohen Molekulargewichte (200 000 bis 800 000) von Nitrocellulosen und Polystyrolen wurde möglich durch eine neue Auswertungsmethode osmotischer Messungen. Diese beruht darauf, daß es eine Beziehung zwischen Konzentration, osmotischem Druck und Molekulargewicht gibt, die die Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz zu berücksichtigen erlaubt, und die aus der van der Waalsschen Gleichung entwickelt wurde. Diese liefert, wie zahlreiche Versuche ergeben haben, von der Konzentration unabhängige Molekulargewichte im Bereich von 20 000 bis 800 000. In dieser Konzentrationsunabhängigkeit ist gleichzeitig eine innere Kontrolle für die Gültigkeit dieser Beziehung und die Richtigkeit der ermittelten Molekulargewichte gegeben. (Genauere Daten in den gleichzeitig erscheinenden Veröffentlichungen.) — Vortr. bemerkt, daß eine weitere Bestätigung dieser Beziehung darin liegt, daß die gefundenen Molekulargewichte

gewichte mit den viscosimetrisch ermittelten übereinstimmen, daß also bei eukolloiden Nitrocellulosen dieselben K_m -Konstanten gefunden werden wie bei meso- und hemikolloiden Produkten und endlich bei niedermolekularen einheitlichen Stoffen.

Ida Noddack, Freiburg: „Die Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten.“

Im Rahmen der Untersuchungen über die Häufigkeiten der Elemente in Meteoriten wurden Stein- und Eisenmeteorite auf ihren Gehalt an den 16 seltenen Erden (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Cp) geprüft. Es konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß sämtliche 16 Erden in den Steinmeteoriten vorkommen. Ihr Gehalt wurde mit einem Fehler von $\pm 5\%$ bestimmt. Die Hauptmenge der meteoritischen Erden ist in den Steinmeteoriten enthalten, der Gehalt in den Eisenmeteoriten beträgt nur etwa 3% davon.

Es wurden Methoden zur quantitativen Gewinnung der 16 Erden aus Meteoriten ausgearbeitet und durch Blindversuche erprobt. Aus einzelnen Steinmeteoriten und aus einigen Gemischen einer größeren Zahl von Stein- bzw. Eisenmeteoriten wurden die seltenen Erden nach diesen erprobten Methoden um den Faktor 14 000 angereichert. In den Endpräparaten der Aufarbeitungen wurde der Gehalt jeder einzelnen Erde durch die quantitative Röntgenspektroskopie bestimmt.

Die genannten 16 Erden betragen insgesamt $3,23 \cdot 10^{-5}$ der Masse und $7,33 \cdot 10^{-6}$ der Zahl aller Atome der Steinmeteoriten. Scandium und Ytterbium sind die häufigsten der seltenen Erden.

In der Reihe vom Lanthan bis zum Cassiopeium zeigen die mittleren meteoritischen Häufigkeiten zum Teil erhebliche Abweichungen von den mittleren irdischen Häufigkeiten, die von V. M. Goldschmidt geschätzt wurden. Neodym ist von diesen Erden bei weitem die häufigste und nicht Cer. Von den geradzahligen Erden ist Samarium am seltensten; dies dürfte, ebenso wie die große Häufigkeit des Neodyms, mit dem α -Zerfall des Samariums zusammenhängen. Europium ist keineswegs, wie bisher angenommen wurde, durch besondere Seltenheit ausgezeichnet; es ist fast ebenso häufig wie Thulium. Im ganzen sind die geradzahligen Erden in der Reihe La—Cp gegenüber den ungeradzahligen nur um den Faktor 2,6 häufiger, während man für die Erdoberfläche bisher den Faktor 7 annahm.

Es werden dann noch die meteoritischen Häufigkeiten für die einzelnen Isotopen der Erden angegeben unter der Annahme, daß die von Aston an den irdischen Erdelementen bestimmten Isotopenkonzentrationen auch für die meteoritischen Erden gelten. Es zeigt sich, daß die ungeradzahligen Erden, die bis auf Europium Reinelemente sind, keine Minima in der Kurve der Häufigkeiten der Isotopen bilden, daß also die Regel von Harkins nicht für die Isotopen gilt.

Aussprache: Kortüm, Zürich: Ist die Genauigkeit der röntgenographischen Bestimmungsmethode mit der Genauigkeit der quantitativen Emissionsspektralanalyse vergleichbar? — Vortr.: Die Methode ist der Emissionsspektralanalyse sogar überlegen bzgl. der Genauigkeit, verlangt jedoch etwas größere prozentuale Mengen des zu bestimmenden Elements in dem untersuchten Gemisch (10—0,1%).

A. Brukl, Freiburg: „Über die elektrolytische Reduktion einiger seltener Erden“.

Im neueren Schrifttum sind Angaben zu finden, daß Europium und Ytterbium von den anderen seltenen Erden getrennt werden können, wenn man sie in Gegenwart von Sulfationen elektrolytisch reduziert, wobei schwerlösliche II-Sulfate zur Abscheidung gelangen. Diese Angaben sind so unbestimmt gehalten, daß sie nicht geeignet sind, die bisher angewandte fraktionierte Kristallisation zu ersetzen.

Eine große Anzahl von uns durchgeföhrter Versuche zeigte, daß aus beliebigen Erdgemischen unter bestimmten Bedingungen das Europium an der Kathode reduziert wird und auch zur Abscheidung gelangt. Mit Hilfe der quantitativen Röntgenspektroskopie wurden die Elektrolyte auf den restlichen Gehalt an Europium untersucht, wobei stets noch 1—2 % Europium nachzuweisen waren. Diese große Löslichkeit gestattet nur die Aufarbeitung von höherprozentigen Fraktionen, ist aber nicht anwendbar bei normal zusammen-

¹⁰⁾ Vgl. Staudinger u. Mitarbeiter: Über hochpolymere Verb. Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2313, 2320, 2336, 2357 [1935].

gesetzten Gemischen, in denen das Europium kaum zu 1% vorhanden ist. Es wurde daher nach einer Trägersubstanz gesucht, von der das entstehende Europosulfat aufgenommen werden kann. Hierzu eignet sich das Strontiumsulfat, und wie Versuche zeigen, nur dann, wenn es im Elektrolyten erzeugt wurde. Die Löslichkeit ist nun auf 2—3% gesunken und gestattet eine rationelle Aufarbeitung von rohen Erdoxiden und eine technische Gewinnung von Europium. Die quantitative Untersuchung der Niederschläge ergab: Die ersten Elektrolysenprodukte hatten etwa 90% Europium; unter Verwendung von Strontiumsulfat 30%, Rest begleitende Erden. Aus diesen durch die Trägersubstanz stark angereicherten Produkten läßt sich durch eine zweite Elektrolyse ein 80—90%iges Präparat gewinnen, das bei der dritten Elektrolyse eine Reinheit von 99% besitzt.

Samarosulfat war bisher auf elektrolytischem Wege noch nicht hergestellt worden. Bei unseren Reduktionsversuchen an Europium wurde beobachtet, daß es möglich ist, Samarosulfat mit Hilfe von Strontiumsulfat kathodisch abzuscheiden. Der Niederschlag ist leuchtend rot gefärbt und wenig beständig.

Auch ytterbium haltige Lösungen wurden auf ihr elektrolytisches Verhalten untersucht. In Gegenwart von H-Ionen tritt eine sichtbare Reduktion zur zweiwertigen Stufe ein, doch gelingt es nicht, festes Ytterbosulfat darzustellen. Dagegen läßt sich mit Hilfe der Trägersubstanz ein grau-grüner Niederschlag gewinnen, in dem das Ytterbium stark angereichert ist.

Die Untersuchungen über die Abtrennung des Samariums und Ytterbiums sind noch nicht abgeschlossen.

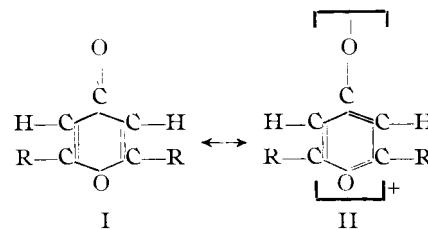
L. Holleck, Freiburg: „Die Trennung der Lithium-isotopen durch Elektrolyse.“

Um zu entscheiden, ob die Elektrolyse auch bei anderen Elementen als beim Wasserstoff eine Verschiebung der isotopischen Zusammensetzung bewirken kann, wurde eine stufenweise Elektrolyse von Lithiumchlorid durchgeführt. Für die Abscheidung aus wäßriger Lösung war der Weg über das Amalgam gegeben. Es wurde hierfür eine Anordnung mit strömendem Quecksilber als Kathode gewählt, die prinzipiell der technischen Alkali-Chlor-Elektrolyse entspricht. Man konnte so erreichen, daß das abgeschiedene Lithium rasch aus dem Kathodenraum entfernt wird und daher möglichst kurze Zeit mit dem Elektrolyt in austauschfähiger Berührung steht. Wenn ein Trennungseffekt eintritt, war anzunehmen, daß sich das leichtere Isotop begünstigt kathodisch abscheiden würde, die ersten Anteile abgeschiedenen Lithiums daher besonders an Li⁶ angereichert sein sollten. Da gerade diese Anreicherung angestrebt war, so wurde nur ein Teil, 10% der Elektrolytmenge, abelektrolysiert. In der Zersetzungszelle wurde das Amalgam durch Wasser zerlegt und nach Überführen des Lithiumhydroxyds in das Chlorid, dieses in einer zweiten Stufe einer abnormalen Elektrolyse unterworfen. Nach der dritten Stufe war auf diese Weise die Ausgangsmenge auf etwa ein Tausendstel, 7 g, verringert. Dieses Lithiumchlorid mußte zur Atomgewichtsbestimmung einem Reinigungsprozeß unterworfen werden, dem besonderes Augenmerk zuzuwenden war, da jede Verunreinigung — es können nur schwerere Elemente sein — das Atomgewicht im Gegensatz zur angestrebten Erniedrigung hinaufsetzt. Nachdem sich die für Atomgewichtslithium empfohlene Fluoridreinigung in diesem Fall sowohl infolge der ebenfalls angereicherten Verunreinigungen, als auch wegen der beschränkten Salzmenge als nicht genügend wirksam erwies, wurde die Trennung von den verunreinigenden Alkalienanteilen durch Amylalkohol bewirkt. Die Atomgewichtsbestimmung, die nach dem Prinzip der Umsetzung des Chlorids mit Silbernitrat zu Silberchlorid durchgeführt wurde — zum Vergleich auch mit dem Ausgangsmaterial — ergab eine Verringerung des Atomgewichts von 6,94 auf 6,89. Dieser Änderung entspricht eine Anreicherung des leichteren Isotops um 67% seines ursprünglichen Gehaltes. Der Trennfaktor für die Elektrolyse des Lithiums ergibt sich daraus zu 1,082. Die bisherigen negativen Ergebnisse verschiedener Autoren wurden besprochen.

Aussprache: W. Noddack, Freiburg, berichtet noch ergänzend, daß die Ergebnisse des Vortr. im Widerspruch zur Theorie gewonnen worden sind.

B. Eistert, Mannheim: „Neuere Anschauungen über Körper mit mehrfachen Bindungen.“ (Vorläufige Mitteilung.)

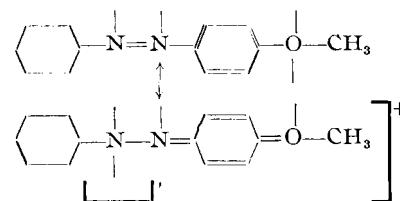
Nach der von F. Arndt zuerst an den Pyronen entwickelten „Zwischenstufen“-Vorstellung läßt sich die wirkliche Verteilung der „Bindkräfte“ in einem Molekül mit mehrfachen Bindungen nicht durch eine einzige Formel richtig darstellen, sondern nur durch 2 „Grenzformeln“ einengen, z. B. I und II.



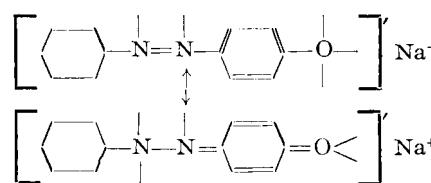
Da die Verweilzeit in jeder der Grenzlagen kleiner ist als die Zeitedimensionen stofflicher Umwandlungen, und der Energieinhalt eines solchen Moleküls geringer ist, als sich für jede der Grenzformeln errechnet, kann man nicht von einer stofflichen Tautomerie zwischen 2 Individuen I und II sprechen, sondern der Körper ist einheitlich und eine „Zwischenstufe“ zwischen I und II¹¹⁾. Der inzwischen von Pauling aus quantentheoretischen Rechnungen entwickelte und in der Literatur zunehmend verwendete Begriff der „Molekül-Resonanz“ ist mit dem (älteren) Zwischenstufenbegriff gleichbedeutend, beide Ausdrücke sollten daher gleichberechtigt verwendet werden. Als Symbol für Zwischenstufe bzw. Resonanz wird ein Strich mit entgegengesetzten Pfeilspitzen an jedem Ende ←→ zwischen den Grenzformeln vorgeschlagen.

Vortr. berichtet über die Anwendung der Zwischenstufentheorie auf dem Gebiet farbiger Körper, als Ergebnis eines Gedanken austausches zwischen F. Arndt und ihm. Jeder Körper mit Doppelbindungen besitzt bekanntlich anregbare Elektronen, doch ist bei Äthylen-Kohlenwasserstoffen erst eine längere konjugierte Kette nötig, um die Absorption ins Sichtbare zu verschieben (R. Kuhn). Führt man aber in die Kette (oder in das aromatische System) Substituenten ein, die unverbundene Elektronenpaare besitzen und zur Verfügung stellen („Auxochrome“) oder aufnehmen können („Anti-auxochrome“), so wird die Beweglichkeit der Elektronen infolge Resonanzmöglichkeit (= Zwischenstufenbildung) vergrößert und damit die Lichtabsorption verstärkt und vertieft. Die kräftigste und tiefste Farbigkeit zeigen Ionen, weil in ihnen die Zwischenstufenbildung am unbehindertsten ist infolge der durch die Ablösung des ionogenen Partners entstehenden „Lücke“.

Einige Beispiele, in Oktettformeln dargestellt (jeder Strich = ein Elektronenpaar):

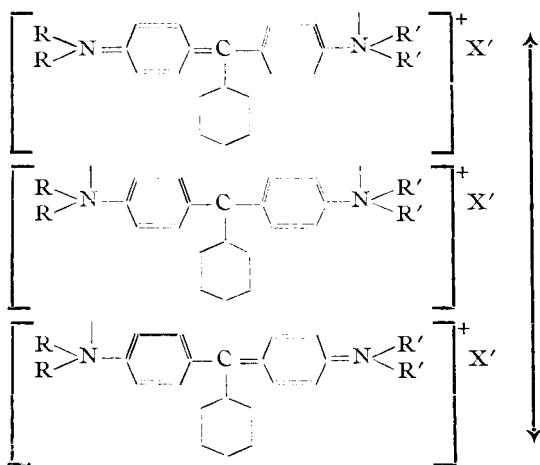


Alkoxyazokörper sind wegen der unverbundenen Elektronenpaare des Sauerstoffs tiefer und kräftiger farbig als Azokörper, aber noch ziemlich farbschwach.



Das Anion eines Oxy-azokörpers ist infolge unbehinderter Resonanz intensiv farbig.

¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2963 [1927]; siehe auch ebenda **57**, 1906 [1924].



Intensiv farbiges Kation eines basischen Triphenylmethan-Farbstoffes; unbehindertes „merichinoides Alternieren“. Die Carbeniumformel ist Durchgangsstation der Elektronenbewegung, deren Grenzen die chinoiden Formeln sind. Besetzung der „Lücken“ am C oder an den N-Atomen hebt die Resonanzmöglichkeit und damit die Farbe auf (Einfärbung von Aminen bzw. Addition von Säure).

Die vorgetragene Ansicht vereint die verschiedenen Farbtheorien und gibt, da das Resonanzproblem grundsätzlich von der Quantenphysik behandelbar zu sein scheint, eine Einsatzmöglichkeit der Physik in das alte Problem „Konstitution und Farbe“. Zu berücksichtigen ist noch, daß ein Substituent nicht nur einen „elektromeren Effekt“ beisteuert, sondern außerdem alternierende Polarität induziert, neben einem allgemeinen, nicht alternierend wirkenden Feldeffekt¹²⁾.

Der Vorsitzende, Schöpf, Darmstadt, übermittelt in einem **Schlußwort** den Dank der Anwesenden, insbesondere der reichsdeutschen Gäste, an die Schweizer Kollegen, die Baseler Chemische Gesellschaft und die Schweizer chemische Industrie. Er lud zur nächsten Chemiedozententagung im Frühjahr nach Darmstadt ein.

¹²⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 68, 199 [1935].

Holztagung 1935.

Veranstaltet vom

Fachausschuß für Holzfragen u. vom Ausschuß für Technik in der Forstwirtschaft beim VDI u. Deutschen Forstverein.

Berlin, 29. und 30. November, Ingenieur-Haus.

Fachsitzung „Rohholzfragen.“

Vorsitzender: Oberlandforstmeister Dr.-Ing. E. h. F. Gernlein.

Forstassessor Dr. Wechselberger, Berlin: „Über die Zulänglichkeit statistischer Erhebungen als Grundlage der Holzversorgung.“

Es kommt nicht darauf an, für die Zwecke der Holzversorgung eine bis ins einzelne gehende Verbrauchsstatistik aufzustellen. Die Feststellung des Holzverbrauchs führt nur in den einfachen Fällen zum Ziel, wo das Rundholz in größeren Mengen unmittelbar an den Verbraucher geht oder nur eine geringfügige Bearbeitung zwischengeschaltet ist (z. B. Grubenholz, Papierholz). Viel wichtiger als die Verbrauchsermittlung ist die Feststellung des Holzbedarfes bei den zwischen Erzeugung und Verbrauch eingeschalteten holzwirtschaftlichen Betrieben. Hier zeigt sich der Holzbedarf als Spiegelbild des Holzverbrauchs. Für seine Ermittlung kommt nur in einfacher gelagerten Fällen die unmittelbare Erhebung in Betracht. Wichtiger ist die mittelbare Ermittlung des Bedarfs auf Grund einer Reihe sich ergänzender Feststellungen, die sich auf die Abwicklung der wirtschaftlichen Vorgänge begründen.

Prof. Dr. Mayer-Wegelin, Münden: „Natürliche und künstliche Astreinigung des Holzes.“

Eine Reihe von Untersuchungen, die in den letzten Jahren vom Vortr. und seinen Mitarbeitern durchgeführt wurden, hat die Möglichkeit geschaffen, die künstliche Astreinigung

der Bäume in Anpassung an die biologischen Vorgänge bei der natürlichen Astreinigung vorzunehmen. Durch diese Sicherung des Ästungserfolges wird die künstliche Ästung eines der wichtigsten Waldfleugemittel im Dienst der Erzielung deutschen Wertholzes werden.

Regierungsforstrat Dr. Trendelenburg, Berlin: „Über Sturmschädigungen (Faserstauchungen) an Fichtenholz.“

Forstmeister Dr. von Monroy, Berlin: „Neuzeitliche Kraftfahrzeuge für die Holzbeförderung.¹⁾“

Fachsitzung „Holz als Kraftstoff.“

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Nägel.

Dipl.-Ing. Finkbeiner: „Die chemisch-physikalischen Grundlagen der Holzvergasung.¹⁾“

Fachsitzung „Sperrholz.“

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Graf.

Dr.-Ing. Mörrath, Darmstadt: „Untersuchungen über die günstigsten Bedingungen bei Leimverbindungen.“

Untersuchungen mit den wichtigsten Leimungsverfahren zur Ermittlung der Einflüsse von Preßdruck und -temperatur, Holzfeuchte und -art sowie der Leimkonzentration auf die Leimfestigkeit und den Holzschwund, die an Fichte, Kiefer, Lärche, Buche, Eiche, Nußbaum, Pappel und Gabun durchgeführt wurden, ergaben, daß bei niedrigen Preßtemperaturen der Schwund vernachlässigbar klein bleibt, daß er jedoch bei höheren Preßtemperaturen (100 und 135°) sehr stark zunimmt, und zwar um so mehr, je weiter und leichter die Holzarten an sich sind. Über den mechanischen Schwundverlust hinaus, der den Stauchungskurven des normalen Druckversuchs entspricht, tritt bei 100° und noch rascher bei 140° ein überragender Feuchtigkeitsschwund ein, der um so größer ist, je schneller das Wasser verdampft. Offenbar wird die Entziehung des Wassers dadurch begünstigt, daß dieses, das dem Holz sonst nur durch Diffusion entzogen werden kann, aus den Zellwänden herausgepreßt wird. Daraus ergibt sich die Forderung, nur gut und gleichmäßig getrocknete Furniere zu verwenden und Leime zu bevorzugen, die gar kein oder nur sehr wenig Wasser zuführen, wie es beim Tegofilm und beim Kauritleim der Fall ist. Die Prüfung der Leimfestigkeit ergab, daß diese mit steigendem Leimauftrag zunimmt, wobei zugleich die Schwindung abnimmt. Bei der Filmverleimung ist die Schwindung wegen der Anwendung höherer Temperatur kleiner als bei der Caseinverleimung, weil keine zusätzliche Feuchtigkeit in das Holz gebracht wird. Hinsichtlich des Preßdrucks ergab sich, daß bei den meisten Holzarten die gewöhnlich geforderten Festigkeiten von 20 kg/cm² in trockenem und 10 kg/cm² in nassen Zustand schon bei Drucken von 2—6 kg/cm² erreicht werden, daß sie dann nurmehr sehr langsam zunehmen. Bei den meisten Holzarten wird der wirtschaftlich richtige Preßdruck, das heißt derjenige, der bei einem noch geringen Schwundverlust ausreichende Festigkeit gewährleistet, schon bei 5—6 kg/cm² erreicht, außer bei den harten, schweren Holzarten.

Der Haupteinwand gegen die allgemeine Verwendung der Kunstarzleime, die sich vor allem durch beträchtliche Naßfestigkeitswerte auszeichnen, ist ihr verhältnismäßig hoher Preis. Er rechtfertigt sich zwar bei allen hochwertigen Erzeugnissen, um aber die Anwendung der hochwertigen Leime auch bei billigeren Massenfabrikaten zu ermöglichen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, von denen besonders der Verschnitt von Kaurit mit Roggenmehl wirtschaftlich und technisch bedeutungsvoll erscheint. Die Trockenfestigkeit wird hierdurch gar nicht beeinflußt, und auch die Naßfestigkeit geht bis zu einer Mischung von Kaurit/Roggenmehl 1:1, die bei größeren Betrieben einem Leimkostenpreis von 6 bis 7 Rpf/m² entsprechen würde, noch kaum zurück, während sie bei Mischungen mit 150—200% Roggenmehl, bezogen auf Kaurit, schon stark nachläßt, aber immerhin noch über der üblichen Caseinverleimung bleibt. Der Umstand, daß der Kauritleimkörper beim Austrocknen nicht schwindet,

¹⁾ Über diese Vorträge wird ausführlich in der Chem. Fabrik berichtet.