

basische Urin von Hammeln sauer wird, wenn diese mit einer Silage gefüttert werden, die mit Mineralsäure hergestellt ist. Andere Versuchsansteller sind jedoch zu negativem Ergebnis gekommen. Um Klärung in die Frage zu bringen, wurde ein planmäßiger Versuch an Kühen eines Gutes durchgeführt und eine dauernde Überwachung durch regelmäßige Untersuchung von Blut, Urin und Milch vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen, daß, wenn neben der Silage täglich noch genügend Heu (6 kg) zugefüttert wird, die Verfütterung von täglich 25 kg einer mit Mineralsäurezusatz hergestellten Silage bei Milchkühen im Blut, Urin und in der Milch keine krankhaften Veränderungen hervorruft. Die Kühe bleiben gesund, geben die übliche Milchmenge und nehmen an Gewicht wie üblich zu.

Prof. Dr. V. Stang, Berlin: „Fütterungsversuche mit Lebertranemulsion.“

Für die Verfütterung von Lebertranemulsion an Schweine und Kälber wird seit einigen Jahren rege Werbetätigkeit entfaltet mit dem Hinweis darauf, daß die damit gefütterten Tiere vor Rachitis geschützt sein sollen und schnell an Lebendgewicht zunehmen. Dauernd kommen aber aus Reihen der Züchter Mitteilungen, daß durch die Verfütterung selbst geringer Mengen unverdorbenen Lebertranemulsion plötzliche Todesfälle bei Jungschweinen vorkommen. Die Zerlegung der Tiere hat in vielen Fällen eine akute gelbe Leberatrophie ergeben. Um die Frage zu klären, wurden im Tierzuchtinstitut des Lehr- und Forschungsgutes Klein-Ziethen bei Berlin mehrere Versuche durchgeführt. Es wurden 1. Läufer mit unverdorbenen Lebertranemulsionen und Lebertranen verschiedener Herkunft in verschiedenen Mengen gefüttert. 2. Wurden je 2, also zusammen 50 Ferkel und Läufer, mit 25 Emulsionen, die anderwärts den Tod von Ferkeln hervorgerufen haben sollen, jeweils 50 Tage lang und länger gefüttert. In keinem der 25 Versuche trat ein Todesfall ein. Die Tiere blieben alle gesund und zeigten zum Teil über das übliche hinausgehende Gewichtszunahmen. Genau so war es in den ersten Versuchen. 3. Wurden in einem anderen Versuche an 3 Ferkelgruppen mit zusammen 24 Ferkeln vom ersten Tage an, an dem sie feste Nahrung nahmen, von einer im freien Handel erworbenen Lebertranemulsion an eine Gruppe die vorgeschriebene, an eine andere die doppelte, an eine dritte die 3—5fache Menge Emulsion gegeben. Von 10 zu 10 Tagen wurde aus jeder Gruppe ein Tier geschlachtet, um zu sehen, ob krankhafte Veränderungen entstehen. Auch dieser Versuch verlief negativ. Da es aber anderwärts gelungen ist, nach der Verfütterung von einwandfreier Lebertranemulsion

bei einzelnen Ferkeln die erwähnte akute und tödlich verlaufende gelbe Leberatrophie zweifellos zu erzeugen, ist anzunehmen, daß unter besonderen, uns noch nicht bekannten Verhältnissen Lebertran und Lebertranemulsion todbringend wirken können.

Prof. Dr. F. Stockklausner, München: „Die Berücksichtigung des Mineralstoffgehaltes bei der Aufstellung von Futterrationen.“

Im Hinblick auf die Leistungssteigerung bei sämtlichen Haustierarten erscheint es dringend notwendig, bei der Aufstellung von Futterrationen in Zukunft neben dem Eiweiß-, Stärkewert- und Trockensubstanzbedarf auch den Mineralstoffbedarf der Tiere in Rechnung zu setzen. Für den Tierarzt ist die Berücksichtigung des Mineralstoffbedarfes von besonderer Bedeutung, da die meisten durch Fütterung entstehenden Zuchtschäden auf Mineralstoffmangel im Futter zurückzuführen sind. Neben dem absoluten Bedarf an bestimmten Mineralstoffen, der sich nach der Höhe der Leistung richtet, ist das Verhältnis der verschiedenen Mineralstoffe zueinander von Bedeutung. In letzterer Beziehung ist entweder nach Wellmann für einen Überschuß der Erdalkalien Kalk und Magnesium über die Phosphorsäure zu sorgen, oder man bringt Kalk und Phosphorsäure in ein bestimmtes Verhältnis zueinander und sorgt für einen Überschuß der Alkalien (Kalium und Natrium) über die Säurebildner (Schwefel und Chlor). Notwendigenfalls kann die positive „Alkali-Alkalität“ durch Beifütterung von Natriumcarbonat oder von Melasse erreicht werden. Lintzel hat die Berechnung für die Praxis dadurch vereinfacht, daß er in Tabellen für jedes Futtermittel berechnet hat, wieviel (im Vergleich zu gutem Heu) Schlammkreide oder phosphorsaurer Futterkalk und wieviel Melasse gegebenenfalls notwendig sind, um die Fütterung auch hinsichtlich ihres Mineralgehaltes einwandfrei zu machen.

Dr. P. Karmann, Bonn: „Die Feststellung der Trächtigkeit der Stute auf chemischem Wege.“

Durch das Verfahren nach Cuboni ist es möglich, etwa vom 120. Tage ab die Trächtigkeit der Stute deutlich und zuverlässig zu erkennen. Das Verfahren besteht in dem chemischen Nachweis des Ovarialhormons im Harn. Es macht unabhängig von der Beschaffung von Versuchstieren. Damit schaltet es zugleich eine im Wesen des Tierversuches ruhende Fehlerquelle aus. Durch äußere Umstände (große Hitze während der Versendung, lange Dauer des Versandes der Harnproben) wird, wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen, eine ungünstige Beeinflussung des Verfahrens nicht herbeigeführt.

TAGUNGEN BEFREUNDETER GESELLSCHAFTEN

GAUTAGUNG DER MITTEL- UND OSTDEUTSCHEN CHEMIEDOZENTEN

(Zugleich Sitzung der Abteilungen 4a, 4b, 5a, Chemie, Physikalische Chemie, Angewandte und Technische Chemie)

Freitag und Sonnabend, 18. und 19. September.

Dr. habil. K. F. Jahr, Greifswald: „Über Hydrolyse- und Aggregationsvorgänge in den Lösungen verschiedener Ferri- und Zirkonysalze.“

In den Lösungen der Salze zahlreicher schwacher, mehrwertiger anorganischer Säuren und Basen werden die eigentlichen, nach Art von Ionenreaktionen schnell verlaufenden Hydrolyseprozesse vielfach von sekundären, langsamen Reaktionen begleitet, in deren Verlauf die primären Hydrolyseprodukte unter Wasseraustritt aus je zwei benachbarten Hydroxylgruppen zu höhermolekularen Verbindungen (Isopolysäuren und Isopolybasen) zusammentreten. Es wird über einige Faktoren berichtet, die den Ablauf der Hydrolyse- und Aggregationsvorgänge besonders in den Lösungen der Salze schwacher, mehrsauriger Basen entscheidend beeinflussen können: Zunächst ist hier die Molekulargröße der Hydrolyseprodukte außer von der $[H^+]$ auch von der Eigenkonzentration sehr stark abhängig; das beweisen Molekulargewichtsbestimmungen (nach der Diffusionsmethode) an verschiedenen verdünnten Ferriperchloratlösungen. Sodann läßt sich in einer Reihe von Fällen ein äußerst charakteristischer spezifischer

Einfluß des an die Base (z. B. Ferrihydroxyd, Zirkonylhydroxyd) gebundenen Anions auf den Verlauf der Hydrolyseprozesse feststellen: Während in den Lösungen der Perchlorate durchweg echte Kationen vorliegen, existieren in den Lösungen z. B. der Chloride und der Nitrate vielfach Azidokomplexe vom Typus der Chloro- bzw. Nitratosäuren. Die Metalle liegen hier also nicht mehr nur als Kationen, sondern wenigstens zu einem Teil auch als Bestandteile komplexer Anionen vor, was zur Folge hat, daß sich die Hydrolyse-, Aggregations- und Kondensationsreaktionen z. B. in den Lösungen der Chloride oder der Nitrate vielfach ganz anders abspielen können als in denen der Perchlorate. Das wird am Beispiel verschiedener Ferri- und Zirkonysalze erläutert.

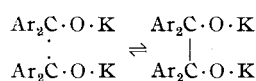
Doz. Dr. E. Thilo, Berlin: „Über die Veränderung des Pyrophyllits beim Erhitzen.“

Der Pyrophyllit $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ unterliegt beim Erhitzen mehrfachen Veränderungen. Bis zu einer Temperatur von 400° bleibt er unverändert, von hier an beginnt eine — mit steigender Temperatur schneller werdende — Abgabe des Konstitutions-

wassers. Die Wasserabgabe dauert unter 650° sehr lange (mehrere 100 h), von 650° ist sie in einigen h bis zu wenigen min zu erreichen. Während der Entwässerung tritt eine neue Kristallart auf, deren Röntgendiagramm sich nur wenig von dem des Pyrophyllits unterscheidet. Die neue Kristallart ist bis 1050° beständig. Bei 1180° verschwindet sie wieder, und statt ihrer erscheint Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ und amorphe SiO_2 , die von 1300° an als Cristobalit neben dem Mullit erkennbar wird. Mit diesen Befunden stehen Löslichkeitsversuche mit NaOH und HCl im Einklang. Die Löslichkeit des Pyrophyllits in Abhängigkeit von der Glühtemperatur bleibt bis 400° konstant (1,8%); zwischen 400 und 580° steigt sie sprunghaft auf 2,7%, geht dann bis 1095° langsam und stetig auf 11% und erreicht über 1100° plötzlich Werte über 45%.

Prof. Dr. I. Anschütz, Brunn: „Über den Assoziationsgrad der Metallketylen“ (mit Projektionen).

Die Reaktionsprodukte aus Alkalimetallen und aromatischen Ketonen sind nach W. Schlenk als Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff aufzufassen, die auch in Lösung in monomerer Form vorliegen. Praktisch würde also das auch in diesem Falle anzunehmende Gleichgewicht zwischen Radikal und Dimerem ganz nach der linken Seite verschoben sein:



Demgemäß haben die Verbindungen den Namen „Metallketylen“ erhalten. In den letzten Jahren sind diese Stoffe von verschiedenen Seiten erneut untersucht worden, wobei die Auffassung von Schlenk nicht allgemein bestätigt wurde. Vielmehr kam ein Teil der Autoren, als erster W. E. Bachmann, zu dem Ergebnis, das oben wiedergegebene Gleichgewicht sei weitgehend nach rechts verschoben, weshalb vorgeschlagen wurde, die Verbindungen als Pinakolate aufzufassen und zu bezeichnen. Es schien daher erwünscht, zu einer Entscheidung zwischen diesen einander widersprechenden Ansichten zu gelangen.

Die stärkste Stütze für die Auffassung von Schlenk sind die von ihm in Gemeinschaft mit A. Thal vorgenommenen ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen an Metallketylösungen. Doescher und Wheland haben diese Arbeit wiederholt. Sie beobachteten bei zwei Versuchen, daß der Siedepunkt im Verlauf von etwa 1 h nach Zugabe des Kaliums zur Ketonlösung auf die Hälfte des Anstieges zurückging, der durch die Zugabe des Ketons verursacht war. Dies kann natürlich so gedeutet werden, daß in der Lösung allmählich die Bildung undissoziierter Pinakolatmoleküle erfolgt.

Vortr. hat gemeinsam mit Ing. Annemarie Ungar die Versuche von Schlenk und Thal einer erneuten Prüfung unterzogen, aber außer Äther auch noch Benzol und Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Dabei wurde festgestellt, daß die Eigenart der zu untersuchenden Metallverbindungen das Verfahren mit teils schwer zu überblickenden Fehlerquellen belastet. Obschon es demnach nicht leicht ist, die ebullioskopischen Befunde richtig zu deuten, so machen diese doch die Auffassung von Schlenk außerordentlich wahrscheinlich und liefern zudem eine Erklärung für die abweichenden Beobachtungen von Doescher und Wheland. Im Hinblick auf die neuesten Ergebnisse von Müller und Teschner¹⁾ wird angenommen, daß bei den Metallketylen wie bei den Triarylmethylen der Assoziationsgrad weitgehend von der Natur der vorhandenen Substituenten abhängt.

Priv.-Doz. Dr. Th. Lieser, Königsberg/Pr.: „Über den Bau der Cellulose“ (gemeinsam mit Dr. R. Ebert).

Wenn wir heute als gesichertes Ergebnis der Forschung ansehen, daß die natürliche Cellulose nach dem Prinzip der Hauptvalenzketten gebaut ist, und daß sie aus kleinen Kristalliten regelmäßig aufgebaut ist, so konzentriert sich das Celluloseproblem neben der Feststellung der durchschnittlichen Zahl der Glucosebausteine auf die Frage, ob die Cellulose in ihren Lösungen in isolierten Fadenmolekülen vorliegt, oder ob der micellare Bau erhalten bleibt. Im ersten Fall besteht weiter die Frage, ob bei der Regenerierung der Cellulose aus

ihren Lösungen die isolierten Fadenmoleküle erneut zu Micellen zusammentreten, oder ob die hergestellten Kunstgebilde aus kompakten Bündeln von Makromolekülen bestehen. — Zur experimentellen Klärung dieser Fragen wurde zunächst das Verhalten der Cellulose in organischen Basen studiert. Diese, z. B. Tetraalkylammoniumbasen, sind, wie früher mitgeteilt, imstande, bei genügend großem Molekulargewicht und ausreichender Konzentration native Cellulose vollkommen in Lösung zu bringen, wobei das Molekulargewicht der Basen und die zur Lösung erforderliche Mindestkonzentration in annähernd linearer Beziehung zu stehen scheinen. Es wurdeargetan, daß nicht so sehr das Molekulargewicht als vielmehr das Molekularvolumen verantwortlich zu machen ist für die Lösefähigkeit der organischen Basen, und daß der Lösung der Cellulose in den Basen Molekülverbindungen zugrunde liegen. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Cellulose in organischen Basen wie auch in konzentrierten Säuren bis zu den Hauptvalenzketten herunter aufgeteilt ist. Weiter wurde aus angestellten Experimenten gefolgert, daß alkalilösliche Cellulosen insbes. dann in verdünnten Laugen löslich sind, wenn sie ihre Micellarstruktur verloren haben, und daß eben diese Destrukturierung auch ohne Spaltung der Makromoleküle Alkalilöslichkeit im Gefolge hat. Hydratcellulose, Hydro- und Oxycellulose, Cellulose A, die alle mehr oder weniger alkalilöslich sind, sind demnach micellar mehr oder weniger destrukturiert. Die Frage, ob in allen Lösungsmitteln völlige Homogenisierung erfolgt, wurde vom Standpunkt dieser Untersuchung noch offen gelassen. — Schließlich wurde aus den Ergebnissen der primären Viscosereaktion von regenerierter Cellulose geschlossen, daß auch Makromoleküle, die in Lösung isoliert waren, sich zusammenlagern zu Micellen, die den ursprünglichen mehr oder weniger ähnlich sind. Diese „Rekristallisation“ erfolgt gemäß dem Verhältnis von Häufungs- zu Ordnungsgeschwindigkeit der Makromoleküle, bedingt durch Kettenlänge und äußere Regenerierungsverhältnisse.

Prof. Dr. F. Eisenlohr, Königsberg: „Eine neue Methode der quantitativen Emissions-Spektralanalyse.“

Bei Verwendung einer das Untersuchungsmaterial enthaltenden schmelzflüssigen Phosphorsalzerle in der Funkenstrecke tritt eine typische Linienverbreiterung auf. Das Verhältnis dieser mit dem Zeisschen Spektrallinien-Photometer ausgemessenen Linienbreite zu der eines in konstanter Menge zugesetzten Vergleichselementes (benachbarte Spektrallinien) erweist sich als dem Gehalt des Untersuchungselementes streng proportional. Stetig verlaufende Eichkurven erlauben die direkte Entnahme des analytischen Befundes.

Doz. Dr. R. Graf, Prag: „Über neue Beobachtungen bei der Chloridbildung cyclischer Aminosäuren mittels Thionylchlorid.“

Die drei Aminobenzoesäuren liefern beim Kochen mit Thionylchlorid N-Thionyl-amino-benzoyl-chloride, die bei geeigneter Aufarbeitung entgegen andersartigen Angaben der Literatur als wohlcharakterisierte Substanzen faßbar sind. Beim Kochen mit ätherischer Salzsäure gehen letztere unter Abspaltung des Thionylrestes in die Chloridchlorhydrate über, die zum Unterschied von den N-Thionyl-Verbindungen in normaler Weise glatt mit Wasser, Alkohol usw. reagieren. Monoalkylierte Aminobenzoesäuren liefern mit Thionylchlorid bei niedriger Temperatur die Chloridchlorhydrate, dialkylierte Aminobenzoesäuren dagegen die freien Chloride. Methylierte Pyridincarbonsäuren werden durch Thionylchlorid bei kurzer Einwirkungsdauer in die Chloridchlorhydrate übergeführt. Bei erhöhter Temperatur und längerer Einwirkung wird die Methylgruppe zur CCl_3 -Gruppe chloriert. Daneben wird die Methylgruppe durch eine bisher unbekannte oxydierend-chlorierende Wirkung des Thionylchlorids in die COCl -Gruppe umgewandelt.

Dr. R. Juza, Danzig-Langfuhr: „Verwendung kolloider Lösungen für colorimetrische Bestimmungen.“ (Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.)

Bei Verwendung kolloider Lösungen kann das Gebiet der colorimetrischen Bestimmungsmethoden wesentlich erweitert werden; überdies bieten die kolloiden Lösungen den Vorteil, daß sie eine hohe Extinktion besitzen und demnach sehr

¹⁾ Eugen Müller u. Fritz Teschner, Liebigs Ann. Chem. 525, 1 [1936].

empfindliche Methoden ermöglichen. Eine Voraussetzung für die Brauchbarkeit der kolloiden Lösungen für colorimetrische Methoden ist zunächst die Reproduzierbarkeit ihrer optischen Eigenschaften und die Beständigkeit der Lösungen, auch gegen Elektrolytzusätze. Diese Eigenschaften konnten durch Zugabe eines Schutzkolloides (hochgereinigte Gelatine) bei der Fällung der Lösungen erzielt werden. Eine zweite, keineswegs selbstverständliche Voraussetzung ist die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke und der Konzentration der zu messenden Lösung (*Lambert-Beersches Gesetz*). Es muß für jeden Fall geprüft werden, ob dieses Gesetz gilt; die bisher untersuchten Lösungen folgten ihm. Es wird über die Bestimmung des Ni als Nickeldiacetyldioxim, des Cu als $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ und des Cd als CdS berichtet. Die Empfindlichkeit der Methoden ist groß, am größten bei Ni, von dem bei Verwendung eines Zeiss'schen Stufenphotometers noch 0,01 mg Ni auf etwa 1 % genau bestimmt werden können.

Doz. Dr. R. Klement, Frankfurt/M.: „*Synthese der anorganischen Knochensubstanz.*“⁽²⁾

Die aus Knochen durch Kochen mit Glycerin-Kalilauge gewonnene anorganische Substanz, die in der Hauptsache aus Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ besteht, enthält durchschnittlich etwa 5 % CO_3 . Davon ist ein geringer Teil höchstwahrscheinlich an die in kleiner Menge vorhandenen Alkalien Natrium und Kalium gebunden, während der Rest als CaCO_3 vorliegt.

Es ist untersucht worden, ob die aus den Knochenanalysen errechnete Calciumcarbonatmenge von durchschnittlich etwa 6 % einem Gleichgewicht zwischen dem Hydroxylapatit und dem Carbonat des Serums entspricht. Dabei hat sich ergeben, daß bei 37° bei der Behandlung von Hydroxylapatit mit $\frac{1}{100}$ NaHCO_3 -Lösung nur 0,5 % CaCO_3 gebildet werden, während bei $\frac{1}{10}$ NaHCO_3 -Lösung, deren Carbonatmenge ungefähr das 10fache der des Serums beträgt, etwa 1,3 % CaCO_3 entstehen. Die äquivalente Menge Phosphat geht hierbei in Lösung. Demnach entspricht der Carbonatgehalt der Knochensubstanz nicht dem oben erwähnten Gleichgewicht. Auch eine Adsorption von Alkalicarbonat an Hydroxylapatit ist durch die Versuche nicht festgestellt worden.

Wird dagegen in 37° warme Tyrode-Lösung gleichzeitig eine Calciumacetat- und eine Natriumphosphat + -bicarbonat-Lösung derart eingetropft, daß eine pH-Änderung nicht eintritt, so weisen die entstehenden Niederschläge höhere, der Knochensubstanz entsprechende Carbonatgehalte auf, die deutlich der Konzentration des Bicarbonats in der Fällungslösung proportional sind. Da aus Tyrode-Lösung auf Zusatz von Bicarbonat allein kein Niederschlag entsteht, wird geschlossen, daß durch die Fällung des Hydroxylapatits die Fällung des Calciumcarbonats induziert wird.

Wird die Hydrolyse von sek. Calciumphosphat durch Tyrode-Lösung „unter physiologischen Bedingungen“ durchgeführt, so gelingt es, einen Stoff zu gewinnen, der der aus Knochen durch Kochen mit Glycerin-Kalilauge gewonnenen anorganischen Substanz sehr weitgehend entspricht.

	Ca	PO_4	CO_3	Mg	Na	K
	in %					
Zusammensetzung der „künstlichen“ anorg. Knochensubstanz	32,8	44,5	5,06	0,50	0,36	0,07
	Ca : PO_4 : CO_3 = 1 : 0,571 : 0,103					
Zusammensetzung der natürlichen anorg. Knochensubstanz (Mittel aus 36 versch. Tieren und Menschen)	35,3	47,8	5,7	0,50	0,45	0,10
	Ca : PO_4 : CO_3 = 1 : 0,571 : 0,107					

Auch die Röntgendiagramme der natürlichen und künstlichen Knochensubstanz stimmen völlig überein und entsprechen, wie bekannt, dem Hydroxylapatit.

Aus diesen Versuchen ergibt sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, daß die Ablagerung der Knochensalze im

²⁾ Vgl. a. Klement, Die Zusammensetzung der anorgan. Knochen- u. Zahnschmelze, diese Ztschr. 46, 393 [1933]; 48, 400 [1935]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 184, 132 [1929]; 213, 263 [1932]; Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2012 [1935]; 69 [1936], im Druck; s. a. Klement, Basische Magnesiumphosphate, diese Ztschr. 49, 542 [1936]; Z. anorg. allg. Chem. 228, 232 [1936].

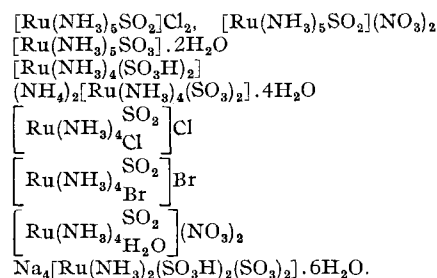
lebenden Körper folgendermaßen vor sich geht: Zuerst wird sek. Calciumphosphat abgeschieden, das infolge von Hydrolyse sehr schnell in Hydroxylapatit übergeht, bei dessen Bildung Calciumcarbonat durch induzierte Fällung mitgerissen wird.

Prof. Dr. H. Wienhaus, Tharandt: „*Neue Verbindungen aus Edeltannenterpentin.*“

Der klare hellgelbe Terpentin von *Abies pectinata* DC. wird mühsam durch Anstechen kleiner Beulen unter der Borke gewonnen. Er riecht würziger als die Terpentine der Kiefer, Fichte und Lärche. Durch cand. chem. K. Mucke wurde das im flüchtigen Anteil bisher nur vermutete α -Pinen nachgewiesen; als Begleiter fanden sich β -Pinen, Camphen und Sobrerol. An dem angenehmen Geruch ist ein weit höher siedender neuer Aldehyd $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (mit 2 Äthylenbindungen) beteiligt, der bei der katalytischen Hydrierung in n-Pentadecanol-(1) $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$ vom Schmp. 46° übergeht. Bei der Abtrennung der Harzsäuren mit Kalilauge schieden sich in Winterkälte reichlich farblose Nadeln vom Schmp. 62° ab. Ihre Untersuchung führte zur Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$ mit 3 aktiven H-Atomen und 1 Äthylenbindung. Dieser neuartige Stoff ist optisch aktiv und neigt zur Autoxydation. Er verwandelt sich beim Trocknen (schon bei gewöhnlicher Temperatur) unter 6,9 % Gewichtsverlust in eine glasklare zähflüssige Masse der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$, die bei 160° (0,5 mm) siedet und ebenfalls einfach ungesättigt, demnach tricyclisch ist. Die Untersuchung geht weiter. Die kristallisierte Verbindung scheint das von Cailliot (1830) aus „Straßburger Terpentin“ erhaltene, aber nicht näher untersuchte und von späteren Autoren nicht wieder beobachtete „Abietin“ zu sein. Der amorphe Stoff $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$ bildet eine erhebliche Fraktion vom Vakuumdestillat der neutralen Anteile. Die Harzsäuren, zu 37 % in einem niederösterreichischen, zu 46 % in einem Südtiroler Terpentin, kristallisieren schwer und gehören in die Reihe der Coniferenharzsäuren $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

Dr. K. Gleu, Jena: „*Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums.*“

Das zweiwertige Ruthenium bildet stark komplexe Sulfito-Ammine mit der Koordinationszahl 6. Dargestellt wurden folgende Substanzen:



Die schweflige Säure als Ligand dieser Komplexe tritt in den drei Formen auf:

	SO_2	SO_3H	SO_3^-
wertig	0	1	2
zählig	1	1	1

Man erkennt, daß unabhängig von der Wertigkeit die Liganden immer nur eine Koordinationsstelle besetzen. Die Ruthen-2-Ammine mit SO_3 und SO_3H als Liganden sind farblos, während die SO_2 -Komplexe rotbraune Farbe besitzen.

Sulfito-Komplexe mit den Gruppen SO_3 und SO_3H kennt man bei anderen Elementen in größerer Anzahl, dagegen stellen die beschriebenen Verbindungen mit SO_2 als Ligand einen neuen bisher unbekannten Typ dar. Diese SO_2 -Komplexe stehen in Analogie zu den zahlreichen Verbindungen mit komplex gebundenem CO und NO und füllen eine in der Systematik der Komplexverbindungen seit langem empfundene Lücke aus.

Sämtliche beschriebenen Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums sind diamagnetisch im Gegensatz zu den paramagnetischen Ruthen-3-Amminen³⁾. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Theorie, denn Durchdringungskomplexe mit der Koordinationszahl 6, die sich von der zweiwertigen Stufe der Elemente Fe, Ru und Os ableiten, besitzen eine bahn- und spinmomentlose Elektronen-Konfiguration.

³⁾ K. Gleu u. K. Rehm, Z. anorg. allg. Chem. 227, 237 [1936].

Prof. Dr. P. Baumgarten, Berlin: „Die Oxydation von Sulfid.“

Die Oxydation von Sulfid ist besonders im Falle der Autoxydation seit langem mit einem über Zwischenstufen verlaufenden Reaktionsmechanismus erklärt worden. Nachdem man die Bedeutung geringer Kupferspuren für das Eintreten der Sulfidautoxydation und deren kettenmäßigen Verlauf erkannt hat, haben in neuerer Zeit *Franck* und *Haber* ein diese Tatsachen berücksichtigendes Reaktionsschema aufgestellt. Es wurde nun die Sulfidautoxydation in Gegenwart von Pyridin untersucht, das als Indicator dient und als solcher Zwischenreaktionen anzeigt. Die eintretenden Reaktionen sind eng mit der Sulfidautoxydation verknüpft, gewähren einen weiteren Einblick in den Mechanismus dieser Autoxydation und stützen und vertiefen das oben erwähnte Reaktionsschema. Es wurde auch die Oxydation von Sulfid durch andere Oxydationsmittel als Sauerstoff (Cuprionen, Sulfomonopersäure, Persulfat) in Anwesenheit von Pyridin oder Ammoniak als Indicator untersucht und durch die Ermittlung definierter Reaktionsprodukte ein komplizierter Reaktionsmechanismus nachgewiesen, dessen Kenntnis wieder ein weiteres Eindringen in die bei der Sulfidautoxydation sich abspielenden Vorgänge ermöglicht.

Dr. J. Lange, Jena: „Intermolekulare Kräfte in wäßrigen Lösungen.“

Während das Verhalten starker Elektrolyte im Grenzgebiet sehr kleiner Konzentrationen durch die Ansätze von *Debye* und *Hückel* geklärt ist, haben die bisherigen Versuche zur Deutung dieses Verhaltens bei endlichen Konzentrationen, bei denen individuell verschiedene Abweichungen von den Grenzzuständen auftreten, zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. — Die gleichzeitige Präzisionsmessung von Gefrierpunkt und Leitfähigkeit ermöglicht neue Aufschlüsse in dieser Richtung. Es wurde deshalb eine Apparatur für kryoskopische Präzisionsmessungen entwickelt. Nach den Meßergebnissen sind — bei Berücksichtigung der Ionengröße — anscheinend in erster Linie die interionischen Attraktionskräfte maßgebend, die aus der gegenseitigen Störung der schnellen Elektronenumläufe der Ionen herrühren (*Londonscher* Dispersionseffekt), denn die experimentellen Befunde können auf dieser Basis in rohen Umrissen wiedergegeben werden. — Die Abwesenheit von Neutramolekülen, d. h. die vollständige chemische Dissoziation der untersuchten Salze, ist im Rahmen der Meßgenauigkeit sichergestellt.

Prof. Dr. C. Weygand, Leipzig: „Isomorphismus und Konstitution bei organischen Substanzen“⁴⁾.

Der Begriff „Isomorphismus“ ist nicht eindeutig definiert. Als Kriterien für Isomorphismus werden außer der exakten kristallographischen Vermessung im wesentlichen zwei Erscheinungen benutzt:

1. Die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen, sei es in allen Mengenverhältnissen (lückenlose Mischkristallreihe), sei es in begrenzten (Mischungslücke). Methode: Thermische Analyse von Schmelzgemischen.
2. Die Fähigkeit eines Kristalls oder eines Kristallfragments, in einer übersättigten Lösung oder in einer unterkühlten Schmelze einer Fremdschmelze weiter zu wachsen. Methode: Prüfung der kristallisationsanregenden Wirkung.

Die beiden Methoden werden in ihrer Besonderheit besprochen. Die thermische Analyse ist in der üblichen Ausführungsweise Zufälligkeiten der Keimbildung unterworfen, wenn eine oder beide Komponenten polymorphe Formen bilden, Täuschungen sind dann nicht selten. Die Zusammenhänge zwischen Kristallgestalt und molekularem Bau von organischen Substanzen können in ihrer ganzen Ausdehnung nicht mit einer einzigen Methode allein ermittelt werden.

⁴⁾ Vgl. *Weygand*, „Grundlagen u. Methoden einer chem. Morphologie der Kohlenstoffverbindungen“, diese Ztschr. **49**, 243 [1936]; s. a. *Weygand*, Die willkürlich erzeugte Kristallisation von Schmelzen, ebenda **48**, 710 [1935].

Prof. Dr. F. Hein, Leipzig: „Über Phenylmolybdänverbindungen“ (nach Versuchen mit M. Melms-Bode).

Das Molybdän gehört mit zu den Metallen, von denen bisher keine Organo-Derivate bekannt sind und für die die Systematik vom Standpunkt der Theorie der Elemente nach *A. v. Grosse* erwarten ließ, daß derartige Verbindungen, wenn überhaupt bei der geringen Beständigkeit darstellbar, Besonderheiten aufweisen würden.

Die Existenz entsprechender Verbindungen beim Chrom⁵⁾ ließ solche auch beim Molybdän, allerdings weniger stabil, erwarten, und die für die Arylchromverbindungen ermittelten Bildungsbedingungen — u. a. Verwendung von Pseudo- bzw. Komplexsalzen vom Nichtelektrolyt-Typ — ermöglichten in der Tat die Herstellung von Phenylmolybdän-Derivaten, zumal nachdem für die Umsetzung statt des C_6H_5MgBr das reaktionsfähigere LiC_6H_5 verwandt wurde. Die, wie vorausgesehen, recht unbeständigen und daher nicht eben leicht zugänglichen dunkelbraunen Substanzen leiten sich von Mischtypen wie $(C_6H_5)_2MoX$ bzw. $C_6H_5MoO_2OH$ ab, sind aber auch sehr häufig mehrkernig, was durchweg zu schwer bzw. überhaupt nicht trennbaren Gemischen führte und durch die Gittereigenschaften der benutzten Ausgangssalze (z. B. $MoBr_3$, Schichtgitter) bedingt sein dürfte.

Prof. Dr. H. Steinbrecher und Dipl.-Ing. H. Kühne, Freiberg i. Sa.: „Beitrag zur Mineralöl-Analyse mit Lösungsmitteln“⁶⁾.

Doz. Dr. P. L. Günther, Königsberg i. Pr.: „Heliumbildung aus α -Strahlern.“

Die von radioaktiven Substanzen ausgesandten α -Teilchen können nach dem Verfahren von *Paneth* und *Peters* aufgefangen und quantitativ als Helium bestimmt werden. Dies bedeutet eine Nachprüfung der nach physikalischen Methoden erhaltenen Ergebnisse. Für Radium und Radiumemanation entsprechen die gemessenen Heliummengen der nach physikalischen Methoden bestimmten Zahl der ausgesandten α -Teilchen; für Uran I ist die aufgefangene Heliummenge um 12,5 % größer als die Menge, die sich nach den neuesten Bestimmungen der Zerfallskonstante des Urans ergibt. Bei Verwendung der ungefilterten Strahlen von Thorium B und Thorium C stimmen die gefundenen Heliummengen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Zahl der α -Teilchen überein, wenn diese in schwere Elemente hineingeschossen werden, während bei leichten Elementen Überschüsse bis zu 25 % auftreten.

Dr. W. Voß, Breslau: „Zur Kenntnis des Xylans“ (nach Versuchen mit R. Bauer, J. Pfirschke und G. Butter)⁷⁾.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung von jungen hochverholzten Pflanzenmembranen wurde auch die Frage der Gleichheit bzw. Verschiedenartigkeit der aus den verschiedensten Materialien stammenden Xylane geprüft. Als Ausgangsmaterial wurden dabei das Holz der Rotbuche, Samenschalen von Pflaumen- und Kirschkernen und Walnußschalen benutzt. Entsprechend der bereits von *E. Schmidt* eingeführten Unterscheidung des Xylans nach der Löslichkeit in wäßrigem Alkali wurden zwei Gruppen (I.1. Xylan: löslich in 0,2proz. NaOH und s. I. Xylan: löslich in 5proz. NaOH) der Xylane auseinandergehalten. Es wurde nun gefunden, daß die s. I. Xylane, deren mengenmäßige Koppelung mit Cellulose durch breites Versuchsmaterial gestützt worden ist, unter sich gleich sind. Diese Gleichheit zeigt sich im Drehwert der Xylane selbst in wäßrigem Alkali und im Drehwert der Dimethylxylane. Weiter wurde in allen Produkten gefunden, daß am Aufbau nicht ausschließlich Xylose beteiligt ist, sondern daneben noch Arabinose als Baustein auftritt, wobei 1 Mol Arabinose auf 8 Mol Xylose kommt. Leicht lösliches Xylan unterscheidet sich nicht nur in der Löslichkeit von den vorgenannten Xylanen, sondern auch im Drehwert. Als charakteristischer Baustein ist neben der Xylose in Mengen von 20—25 % eine Uronsäure enthalten.

⁵⁾ *S. Hein*, Zur Beziehung zwischen Komplexkonstitution u. Bildung von Organochromverbindungen, diese Ztschr. **46**, 747 [1933].

⁶⁾ S. diese Ztschr. **49**, 566 [1936].

⁷⁾ Ebenda **48**, 709 [1935].

Weiter bestehen zwischen s. l. Xylan und l. l. Xylan Unterschiede in der fermentativen Spaltbarkeit. Mit den verschiedensten Enzympräparaten war l. l. Xylan fast vollständig spaltbar, während beim s. l. Xylan nur eine 50proz. Spaltung zu erreichen war. Unter sich zeigen die aus den verschiedenen Materialien gewonnenen l. l. Xylane Unterschiede, so daß auf Grund des bisherigen Versuchsmaterials Differenzierungen im Aufbau angenommen werden müssen.

Prof. Dr. K. Bennewitz und H. Rötger, Jena: „Innere Reibung fester Körper als Diffusionsvorgang.“

Die innere Reibung fester Körper ist ein irreversibler Vorgang, für den schon früher die Diffusion herangezogen wurde. Das verwandte Bild ist also ein elastisches Gerüst, in das eine plastische Masse eingebettet ist. Welcher Art diese ist, hängt vom Stoff ab. Bei reinen Einkristallen kommen natürliche „Fehlstrukturen“ und Platzwechsel in Betracht, bei polykristallinen Werkstoffen die interkristalline Zwischenschicht, die arteigen oder artfremd (Verunreinigungen) sein kann. Eine nähere Kenntnis dieser Dinge dürfte sowohl für die technische Materialprüfung wie für die tiefere Erfassung der Aggregatzustände, insbesondere des amorphen Körpers, und den Übergang fest-flüssig (Transformationspunkt) von Bedeutung sein. Derartige Theorien wurden bereits von Wiechert, dann von R. Becker aufgestellt; indessen ließen sie infolge ihrer Verwickeltheit gewisse Eigenschaften nicht erkennen. Eine neue Behandlung, die lediglich das Hookesche Gesetz und einen elementaren Diffusionsansatz benutzt, führt zu einer streng lösbaren Differentialgleichung 3. Ordnung für einen periodischen Vorgang (gedämpfte elastische Schwingung), dessen Charakteristikum eine Abhängigkeit des Dekrements λ von der Frequenz Ω ist. Bei einheitlichen Fehlstellen gilt:

$$\lambda = \frac{\pi}{M} \cdot \frac{\varepsilon}{E} \cdot \frac{1}{\frac{\Omega}{\gamma} + \frac{\gamma}{\Omega}},$$

wo $M = 2,303$; ε, E (Elastizitätsmodul) und γ (Diffusionsgröße) Materialkonstanten sind. (Im Falle uneinheitlicher Fehlstellen ergibt sich Überlagerung.) Das Dekrement λ besitzt ein ausgesprochenes Maximum bei $\Omega = \gamma$.

Die Prüfung dieser Beziehung wurde an schwingenden Stäben nach verschiedenen bekannten Methoden für Frequenzen von 500 bis $\frac{1}{2}$ Hz durchgeführt, wobei 1. die Luftdämpfung eliminiert und 2. auf die Amplitude 0 extrapoliert wurde. Alle untersuchten Stoffe zeigten in diesem Gebiet eine Abhängigkeit des Dekrements von der Frequenz, und zwar gehorchen Messing und Aluminium völlig der genannten Gleichung mit einem Maximum bei 40 bzw. 80 Hz. Stahl liefert ein verbreitertes Maximum bei etwa 30; Silber besitzt deren zwei bei ~ 250 und $\sim 0,5$ Hz, Kupfer desgleichen bei ~ 12 und 4 Hz. Bei Glas ist das Dämpfungsgebiet sehr breit. Ein Vergleich der gefundenen Diffusionsgrößen γ mit den (bekannten) Diffusionskoeffizienten liefert ein Maß für die Längendimension der „Fehlstellen“; es ergibt sich $\sim 10^{-7}$ cm, eine Größe, die erwartungsgemäß dem molekularen Charakter des Vorganges entspricht.

Die Theorie liefert also einen brauchbaren Führer durch dieses Gebiet; sie vermag auch gelegentliche negative Temperaturkoeffizienten des Dekrements zu erklären, die bisher unverständlich waren. Weiter dürfte sie den Übergang zur Flüssigkeit beschreiben (als Wachstum der Fehlstellen). Die weitere Frage, welcher Art die Fehlstellen im einzelnen Falle sind und wie sie von der Zusammensetzung, Vorgeschichte und Behandlung abhängen, wird vielleicht lösbar, wenn genügend Material vorliegt.

Prof. Dr. K. Bennewitz und L. Kratz, Jena: „Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf die spezifische Wärme von Nichteletrolyten.“

Die spezifische Wärme der Lösungen von Nichteletrolyten ist häufig nicht additiv aus den Komponenten zusammengesetzt, wie bisweilen behauptet wurde, sondern übersteigt die Summe um einen gewissen, nicht unerheblichen Restbetrag. Diesen mittels der partiellen spezifischen Wärme auf die einzelnen Komponenten zu verteilen, ist zwar allgemein nicht zulässig, unter bestimmten Bedingungen aber diskutabel. In diesem Sinne kann man versuchen, den Rest-

betrag auf die Auflockerung der Moleküle des verdünnt gelösten Stoffes durch die D. K. des Lösungsmittels zurückzuführen (Analogie zu den schwachen Elektrolyten). Eine Abschätzung der dadurch bewirkten Verschiebung der Eigenfrequenzen des Moleküls führt zu Werten, die im Raman-Spektrum gerade noch erkannt werden können. Versuche dieser Art, die im Jenaer Physikalischen Institut ausgeführt wurden, waren erfolglos. Aber neue, unabhängig von uns an sehr reinen Stoffen von Simon und Fehér (Dresden) aufgenommene Spektren zeigen den Effekt in Richtung und Größe richtig.

E. Jenckel, K. W. I. für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem: „Zur Wirkungsweise der Sparbeizen.“

Unter einer Sparbeize versteht man einen Stoff, der, in kleiner Menge zugesetzt, die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren stark herabsetzt, während sich die entsprechenden Oxyde mit unverminderter Geschwindigkeit lösen. Sparbeizen werden in der Technik besonders benutzt, um gewalztes Eisen für die weitere Verarbeitung von seiner Oxydschicht zu befreien. Die wichtigste Stoffklasse der Sparbeizen sind die aromatischen Basen, auf die sich die folgende Untersuchung ausschließlich bezieht. — Der Zusatz von Sparbeize wirkt also wie ein Gift auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

Es wurde zunächst die Wirksamkeit des β -Naphthochinolins unter verschiedenen Bedingungen untersucht, indem die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in 3–6 n-HCl bei 0°, 25° und 50° bestimmt wurde. Mit steigender HCl-Konzentration nimmt die Hemmung etwas, mit fallender Temperatur stärker zu. Dieselben Bestimmungen wurden mit einer Reihe einfacher Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins als hemmende Zusätze durchgeführt, aber nur in 3 n-HCl bei 25° und den beiden Giftkonzentrationen von 0,3 und 3 Millimol/l. Die meisten dieser Zusätze setzen die Auflösungsgeschwindigkeit bei 3 Millimol/l auf rund 50%, einige wenige dagegen auf weniger als 10% herab.

Mit der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit geht eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung parallel. Die Bestimmung dieser Überspannung in üblicher Weise aus Stromspannungskurven stößt jedoch auf Schwierigkeiten, weil bei konstanter Spannung der Strom in gifthaltiger Lösung über $\frac{1}{2}$ –1 h erst schnell, dann langsam sinkt, um schließlich konstant zu werden. In reiner Salzsäure beobachtet man dergleichen nicht. Es ist daher zweckmäßiger, an Stelle der Überspannung die Abnahme des Stroms in gifthaltiger Lösung mit der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit zu vergleichen. Dabei ergibt sich, daß diese beiden Werte für die fast 20 untersuchten Stoffe ziemlich parallel gehen.

Zur Deutung der Sparbeizenwirkung wurde schon von anderer Seite angenommen, daß die Kationen des Giftes unter der Wirkung der Lokalströme zur Lokalkathode wandern, dort durch Adsorption festgehalten werden, und so zur Verminderung des Lokalstroms und damit der Auflösung führen. Ein Festhalten des Giftes an der Lokalkathode durch gewöhnliche Adsorption erscheint jedoch unmöglich, wie folgender Versuch zeigt: Polarisiert man eine Elektrode kathodisch in gifthaltiger Salzsäure, bis der Strom auf den konstanten Endwert abgefallen ist, und unterbricht dann die Polarisation für einige Minuten, so sinkt bei erneuter Polarisation der Strom wieder von dem hohen ursprünglichen Werte langsam herab. Wenn das Gift durch Adsorption festgehalten wäre, sollte das nicht der Fall sein.

Es wird daher angenommen, daß zwar durch den Lokalstrom ein Transport der Sparbeize zur Kathode erfolgt, aber gleichzeitig durch Diffusion die abgeschiedene Schicht sich wieder in der Lösung auflöst. Der stationäre Zustand ist dann dadurch bestimmt, daß durch den Strom ebensoviel Gift herangeführt, als durch Diffusion wieder fortgeführt wird. Eine mit dieser Betrachtung abgeleitete Formel ergab gute Übereinstimmung mit den unter den verschiedensten Bedingungen gemessenen Werten der Hemmung beim β -Naphthochinolin. Der hauptsächlichste Grund für die verschiedene Wirksamkeit der Sparbeizen sollte nach dieser Vorstellung in der verschiedenen Auflösungsgeschwindigkeit der schützenden Schicht zu suchen sein. Daher wurde in einer einfachen Anordnung die Lösungsgeschwindigkeit der festen Basenchlorhydrate in

3 n-HCl untersucht, die zwischen 0,02 und 300 mg/min und cm² schwanken. Der Vergleich mit den Werten der Hemmung der Auflösung in Säure zeigt nun, daß tatsächlich die stark wirkenden Gifte auch eine sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit ihrer Chlorhydrate zeigen. Das gilt aber nicht umgekehrt. Unter den Giften mittlerer Wirkung findet man keine Beziehung mehr zur Lösungsgeschwindigkeit der festen Chlorhydrate. Hier bestimmt ein noch unbekannter weiterer Einfluß die Wirksamkeit als Sparbeize.

G. Proske, K. W. I. für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem: „Die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen in Abhängigkeit von ihrer Konstitution“⁸⁾.

Das Reduktionspotential, das reduzierbare organische Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode zeigen, ist von der Konstitution der Verbindung abhängig. Das wird zum Beispiel von Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren, Estern usw. gezeigt. Es werden einfache Regeln angegeben, nach denen sich das Reduktionspotential bei Änderung der Konstitution verschiebt. Für Konstitutionsbestimmungen ist die Methode daher mit Erfolg anwendbar. An wäßrigen Lösungen von Ketonen und Aldehyden konnte nachgewiesen werden, daß im sauren und alkalischen Medium zwei verschiedene Formen der untersuchten Stoffe bestehen.

Vortr. teilt mit, daß die Untersuchungen mit der von der Firma Leybold gelieferten Originalapparatur von Heyrovsky gemacht worden seien.

H. Witzmann, Berlin-Dahlem: „Eine neue quantitative Bestimmung des Kaliums“ (nach Versuchen von Winkel und Maas)⁹⁾.

Es wird über eine neuartige analytische Methode zur quantitativen Bestimmung von Kalium aus wäßriger Lösung mit Salzen des sym. Hexanitrodiphenylamins vorgetragen. Unter Einhaltung der ausgearbeiteten Bedingungen lassen sich Kaliumbestimmungen mit einer Fehlergrenze, geringer als 0,3%, auch in Gegenwart anderer Alkali- oder Erdalkalisalze bequem durchführen. Das bei der Perchloratmethode notwendige Abrauchen etwa anwesender flüchtiger Säuren fällt weg; vorhandene Sulfate und Phosphate machen sich nicht störend bemerkbar.

Durch colorimetrische Bestimmung des in Aceton gelösten Niederschlages oder durch konduktometrische wie potentiometrische Titration des Kaliumdipikrylaminates läßt sich das Verfahren als Schnellmethode benutzen und kann in etwa 20 min durchgeführt werden.

Doz. Dr. H. Carlsohn, Leipzig: „Zur Chemie der Reinecke-Salze organischer Basen.“

Die Reinecke-Säure (Tetrarhodanatotodiamminchromsäure) bildet bekanntlich mit vielen organischen Basen schwerlösliche Salze und wird daher mit Vorteil zur Abscheidung und auch zur quantitativen Bestimmung solcher Basen verwandt. Vortr. berichtet über das eigenartige Verhalten der Reinecke-Salze organischer Basen in verschiedenen einfachen und gemischten Lösungsmitteln. Die Löslichkeit dieser Salze ist abhängig von dem Vorhandensein lyophiler bzw. hydrophiler Gruppen im Basenmolekül. Der außerordentliche Einfluß des Wassers auf die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, vor allem in Aceton und Essigester, deutet auf die Existenz gemischter Solvate hin. Sämtliche untersuchten Salze zeigen z. B. im Aceton-Wasser-Gemisch ein Löslichkeitsmaximum. Durch Essigester werden die Reinecke-Salze aus ihrer wäßrigen Lösung ausgeschüttelt. Schwerlösliche Salze verhalten sich im System Essigester-Wasser je nach der Natur der betreffenden Base verschieden. Es kann gefolgert werden, daß mit Hilfe von Reinecke-Säure nicht nur zahlreiche organische Basen abgeschieden werden können, sondern daß es auf Grund der eigenartigen Lösungsphänomene auch möglich sein wird, aus

dem Verhalten der Reinecke-Salze Aussagen über die Konstitution organischer Basen zu machen. Insbesondere für die physiologische Chemie werden voraussichtlich nicht nur die in Wasser schwer löslichen Reinecke-Salze organischer Basen, sondern vielleicht in erhöhtem Maße auch die leichter löslichen Reinecke-Salze physiologisch wichtiger hydrophiler Basen von Bedeutung sein.

Dr. L. Wolf, Leipzig: „Passivierbare Metalle in bimetalischen Elektrodenpaaren.“

Zur Auswahl von für bimetalische Elektrodenpaare geeigneten Bezugselektroden für die Zwecke der potentiometrischen Maßanalyse bieten sich folgende Möglichkeiten:

1. Die Wahl eines unangreifbaren Metalls, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung eines reinen Nernstschen Potentials in freudioniger Lösung a priori unterbunden ist, und das bei Redoxreaktionen und Neutralisationen die erforderliche Potentialtragheit besitzt. 2. Die Wahl eines angreifbaren Metalls, dessen elektrolytisches Potential durch Gegenwart seiner Ionen für den Ablauf der Titration in genügender Weise stabilisiert werden kann. 3. Die Wahl typisch passivierbarer Metalle, die durch geeignete, dem zu titrierenden Elektrolyt zugesetzte Passivierungsmittel (Passivatoren) auch bei weitgehendem Wechsel des Milieus mit Leichtigkeit im passiven Zustand verankert bzw. noch während der Titration hinreichend konstanten passiven (edlen) Potentialen zugeführt werden können.

Im Verfolg der Möglichkeiten 2. und besonders 3. wird das Problem der Bezugselektroden in bimetalischen Elektrodenpaaren unter dem Gesichtspunkt willkürlicher, möglichst weitgehender Potentiallenkung bzw. Potentialfixierung dieser Elektroden durch zusätzliche Maßnahmen von seiten des Elektrolyten her betrachtet. Die bei Verwendung passivierbarer Bezugselektroden erhaltenen Potentialtitrationskurven sind definiert als Superposition der im wesentlichen durch die chemische Natur des Passivators bedingten, zeitlichen Potentialänderung der Bezugselektrode (Passivierungs-Zeit-Effekt) und der unabhängig von der Zeit, ausschließlich durch die Konzentrationsänderung der indizierenden Ionen bestimmten Potentialänderung der verwendeten Indicatorelektrode.

Einzelheiten über Herstellung der Elektroden, Zusammenstellung der Elektrodenpaare und deren praktische Verwendung, werden an den bimetalischen Elektrodenpaaren Cr//Ag, Cr//Hg, Cr//Pt sowie V2A//Ag, V2A//Hg und V2A//Pt erläutert.

Prof. Dr. A. Simon, Dresden: „Vorführung einiger katalytischer Leuchtreaktionen zur Demonstration von Pentacyaniden als Modellkatalasen“¹⁰⁾.

Bei einer Reihe von Arbeiten war die peroxydatische wie katalatische Leistung einzelner einfacher und komplexer Eisensalze näher studiert und festgestellt worden, daß einige Alkalipentacyanide gewissermaßen Modellkatalasen darstellen, die ein näheres Studium des Verhaltens des Eisens im Hinblick auf Hämoglobin und Häm in gestatten. Nun war aus Arbeiten von Gleu¹¹⁾ bekannt, daß Phthalsäurehydrazid bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd auf Zusatz von Häm ein starkes Leuchten auslöst. Wir haben deshalb Ferro-Ferri- und komplexe Ferropentacyanide an Stelle von Häm eingesetzt und festgestellt, daß einfache Ferro- und Ferrisalze zwar an der Eintropfstelle ein blitzartiges Aufleuchten veranlassen, sonst aber unwirksam sind, während die Pentacyanide sich hier dem Häm analog verhalten und ein starkes anhaltendes Leuchten auslösen. Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung von anderen Oxydationsmitteln sich intramediär H₂O₂ bildet und die Reaktion ohne das von Albrecht angenommene hypothetische Diimid durch H₂O₂ vor sich geht. Die spektralanalytische Untersuchung ergab weitgehende Übereinstimmung zwischen den durch Häm in und den durch Pentacyanide katalysierten Emissionen. Unter intensiver Lichteinwirkung verhalten sich die Pentacyanide ähnlich wie das Atmungsferment. Am Schluß führt Vortr. einige katalytische Leuchtreaktionen vor.

⁸⁾ Vgl. dazu auch diese Ztschr. 49, 611 [1936].

⁹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.; vgl. auch Winkel u. Maas, diese Ztschr. 49, 611 [1936].

¹⁰⁾ Vgl. auch Simon, Über die katalytische Wirkung von Ferrisalzen, diese Ztschr. 48, 472 [1935].

¹¹⁾ S. ebenda 48, 479 [1935].

Doz. Dr. G. Schiemann, Hannover und Köln: „Die Eigenschaften aromatischer Fluor-Verbindungen.“

Durch das vor nunmehr 10 Jahren von G. Balz und dem Vortr. gefundene Borfluoridverfahren ist das Gebiet der aromatischen Fluorverbindungen wesentlich leichter zugänglich geworden, so daß ein Überblick über die Eigenschaften derjenigen Verbindungen, die Fluor an einem Benzol- oder anderen aromatischen Kern gebunden enthalten, gegeben werden kann. Für die chemischen Eigenschaften gilt, daß die Verbindungen sich „normal“ verhalten. Ihre Eigenschaften sind bedingt durch festes Haften des Fluors am Kern; für den Vergleich von Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen sind maßgebend die Stellung des Fluors im Periodischen System und seine Eigenschaften als Anfangsglied der Halogenreihe. 1. Die meisten Reaktionen verlaufen ohne Störung durch das vorhandene Fluor und ohne daß es abgespalten wird, so die Reduktion von Nitroverbindungen, die immer möglich ist, auch beim 2-Fluor-1-nitro-naphthalin, ferner Teilreduktionen von Dinitroverbindungen und katalytische Reduktionen der Nitrogruppe, sodann Halogenierungen am Kern und an der Seitenkette; besonders wurden letzthin Fluorbenzyl- und -benzalverbindungen für weitere Reaktionen dargestellt. Bei Oxydationen von Diphenyl- und Naphthalinverbindungen wird vielfach ein Kern, der Fluor enthält, leichter angegriffen als ein fluorfreier. Grignardierungen von Fluor-Brom-Verbindungen sind geeignet, Fluorarylreste einzuführen, da nur das Brom reagiert. Umsetzungen mit Fluoraminen und Kondensationen sind ebenfalls allgemein durchführbar: Oxydiphenyläther wurden besonders zur Prüfung der Frage nach baktericiden Eigenschaften hergestellt; Reimer-Tiemann-Synthesen, die englische Forscher auf m-Fluorphenol angewendet hatten, führten vom p-Fluorphenol zu einer neuen Fluor-salicylsäure vom Schmp. 183°; als fruchtbar erwies sich die Umsetzungsfähigkeit von Fluoraldehyden, die Fluorphenylalanine, auch Fluortyrosine und ein Fluorthyroxin ergab. Letzteres steht im Zusammenhang mit dem jodhaltigen Hormon der Schilddrüse Thyroxin. 2. Bei Substitutionen am Kern aromatischer Fluorverbindungen dirigiert Fluor nach p.

Das zeigte sich bei Nitrierungen, Sulfonierungen, Halogenierungen usw. Wegen der ausgesprochenen p-Wirkung, gegen die die o-Wirkung ganz zurücktritt, ist ein Vergleich der „Direktionskraft“ von Fluor mit der von Brom und Chlor bei p-Fluor-Halogen-Benzolen ungeeignet. 3. Es gibt Fälle, in denen Fluor einen besonderen Einfluß zeigt. So wurde eine Hinderung beim Abbau von o-Fluor-benzoesäure nach Hofmann, Curtius oder E. Schmidt durch das o-ständige Fluor beobachtet. N-Chloryl-o-fluorbenzamid konnte rein gewonnen werden. Ferner wird nach Untersuchungen von Hodgson und Nixon 4-Fluor-2,6-dibrom-anisol durch Salpetersäure im Gegensatz zu anderen Trihalogenanisolen nicht nitriert, sondern zu Dibrom-chinon oxydiert. 4. Ein Austausch von Fluor, besonders ein hydrolytischer, ist i. allg. schwer. Durch o- oder p-ständige Nitrogruppe wird Fluor natürlich gelockert. Da Chlor im gleichen Falle leichter abspaltbar ist als Brom und Jod, nimmt es nicht wunder, daß Fluor noch leichter entfernt werden kann. Immerhin ist p-Fluornitrobenzol mit methylalkoholischer Kalilauge nicht so leicht in p-Fluoranol überzuführen, wie amerikanische Forscher angaben. Es gelang nicht, durch Nitrierung von Fluorbenzol zu Pikrylfluorid zu gelangen. Die Festigkeit der C-F-Bindung erhellt aus der Betrachtung physikalischer Eigenschaften der aromatischen Fluorverbindungen. Von diesen wurden erwähnt 1. Dichte und Atomvolumen, 2. Refraktion, 3. Siedepunkte, 4. Schmelzpunkte. Im Zusammenhang damit konnte darauf hingewiesen werden, daß bereits früher mit L. und W. Klemm betont worden ist, daß Fluorverbindungen durchaus den Charakter von Halogenverbindungen haben, allerdings dadurch charakterisiert sind, daß Fluor wesentlich näher dem Wasserstoff steht als die anderen Halogene. Die Feststellung physiologischer Eigenschaften und pharmakologische Untersuchungen leiden darunter, daß noch keine einwandfreie Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Fluor in Blut, Harn oder sonstigen Körperflüssigkeiten sowie Geweben bekannt ist. Immerhin sind Anhaltspunkte für eine mögliche therapeutische Verwendung von Fluorverbindungen, auch aromatischen, gegeben. Deren Giftigkeit ist dabei zu beachten.

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT.

Auswärtige Tagung.

Samstag, 20. September.

Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: „Vom Fluor und seinen Verbindungen“ (Experimentalvortrag)¹⁾

Vortr. gibt eine gedrängte Übersicht über die Entwicklung und das Ergebnis all seiner Arbeiten mit Fluor und dessen Verbindungen. Die Möglichkeiten der Gewinnung von Fluoriden, welche vor allem die Umsetzung von Chlorverbindungen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bietet, und die Besonderheiten, welche bei der elektrolytischen Gewinnung von Fluor zu beachten sind, werden erörtert. Die Darstellung einiger der erstmalig hergestellten Fluoride, wie z. B. WF₆, IrF₆, NF₃, O₂F₂, OF₂, ClF, und verschiedene besonders interessante Reaktionen werden gezeigt. Schließlich wird auch noch der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis von den stickstoffhaltigen Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen gestreift. Im ganzen Bereich der Fluorchemie finden sich noch so viele Lücken des Wissens, daß für weitere Forschungsarbeit überreiche Gelegenheit gegeben ist.

Prof. Dr. O. Hahn, Berlin: „Künstliche Radioelemente durch Neutronenbestrahlung; Elemente jenseits Uran“²⁾.

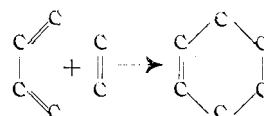
Von den Methoden, künstliche radioaktive Atomarten herzustellen, sind die mittels Neutronenbestrahlung der allgem. Anwendung fähig. Man kennt dabei bisher drei verschiedene Umwandlungsprozesse und zwar: Einfangen des Neutrons unter gleichzeitiger Abspaltung eines Heliumkerns; Einfangen unter gleichzeitiger Abspaltung eines Wasserstoff-

kerns; schließlich Einfangen des Neutrons ohne gleichzeitige Teilchenemission. Im letzten Falle entstehen also aus den bestrahlten Atomen isotope, instabile Atomarten. Dieser Anlagerungsvorgang verläuft besonders gut mit verlangsamt Neutronen und wird vor allem bei schwereren Elementen beobachtet.

Es sind heute künstliche Atomarten fast aller bekannten chemischen Elemente dargestellt, darunter solche mit verhältnismäßig großen Halbwertszeiten, die ein Arbeiten mit ihnen als „Indikatoren“ ermöglichen. — Besonderes Interesse beanspruchen die Vorgänge beim Thorium und Uran. Bei der Bestrahlung dieser natürlichen Radioelemente entstehen nicht nur einzelne Umwandlungsprodukte, sondern ganze Umwandlungsreihen. Beim Uran wurden auf diese Weise künstliche „Trans-Urane“ gewonnen, denen die Ordnungszahlen 93—96 zuzuschreiben sind. Diese neuen Atomarten werden etwas eingehender besprochen.

Prof. Dr. O. Diels, Kiel: „Dien-Synthese und Selen-Dehydrierung in ihrer Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie.“

Die „Dien-Synthese“ beruht in ihrem typischen Verlauf auf der Anlagerung gewisser ungesättigter organischer Systeme an „Diene“ aller Art:



also letzten Endes auf der Neigung zur Bildung von Sechsringen. Sie zeichnet sich vor nahezu allen anderen Aufbau- methoden der organischen Chemie dadurch aus, daß sie i. allg.

¹⁾ Vgl. hierzu Ruff, „Neues aus der Chemie des Fluors“, diese Ztschr. 46, 739 [1933]; „Neue Fluoride“, ebenda 47, 480 [1934]; „Das Nitroxyfluorid — NO₂F“, ebenda 48, 238 [1935].

²⁾ Vgl. hierzu Hahn u. Meitner, Künstliche radioaktive Atomarten aus Uran und Thor, diese Ztschr. 49, 127 [1936].